



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05320268

(43) Date of publication of application: 03.12.1993

(51)Int.Cl.

C08F255/00

(21)Application number: 04135498

(22) Date of filing: 28.05.1992

(71)Applicant:

(72) Inventor:

MITSUI PETROCHEM IND LTD

ABE YOSHIHARU

TSUJI YOICHIRO

AINE TOSHIHIRO

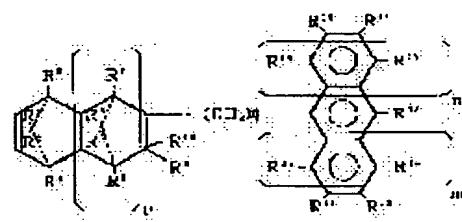
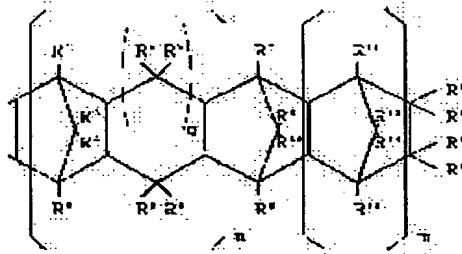
(54) CYCLOOLEFIN COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a copolymer excellent in impact strength, toughness, etc., by copolymerizing at least two monomers selected from the group consisting of an α -olefin, a cycloolefin, and a diene compd. in the presence of a specific cycloolefin random copolymer.

CONSTITUTION: A 2G or higher α -olefin, a

CONSTRUCTION: A 2C or higher α -olefin, a cycloolefin of formula I or II (wherein R1 to R19 Ra, and Rb are each H, halogen, a hydrocarbon group, etc.), and a diene compd. are copolymerized to give a cycloolefin random copolymer having a glass transition temperature by DSC of 50° C or higher, an intrinsic viscosity in decalin at 135° C of 0.1–5dl/g, polymerizable double bonds, and an iodine value of 3–30. At least two monomers selected from the group consisting of the 2C or higher α -olefin, the cycloolefin of formula I or II, and the diene compd. are copolymerized in the presence of the random copolymer to give a hydrocarbon elastomer having a glass transition temperature of 10° C or lower and a 50–99wt%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.02.1999

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320268

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 F 255/00

識別記号

M Q G

府内整理番号

7142-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 49 頁)

(21)出願番号 特願平4-135498

(22)出願日 平成4年(1992)5月28日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 阿部吉晴

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 辻洋一郎

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 相根敏裕

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 環状オレフィン系共重合体及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 [A] (a) 炭素数2以上の α -オレフィンと
(b) 特定の環状オレフィンと、(c) ジエン化合物と
を共重合して得られ、DSCで測定したガラス転移点が
50°C以上、135°Cのデカリニ中で測定した極限粘度
[η]が0.10~5.0dl/g、かつ重合可能な二
重結合を有し、ヨウ素価3~30(g-ヨウ素/100
g-重合体)である共重合体の存在下に、

[B] i)炭素数2以上の α -オレフィン

ii)特定の環状オレフィン

iii)ジエン系化合物

2種以上の単量体を共重合し、[B]成分のガラス転移
点が10°C未満であり、共重合体中に[A]成分が、5
0~99重量%存在している共重合体組成物およびその
製造方法。

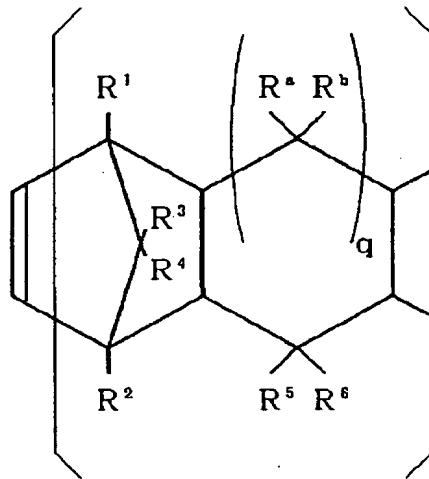
【効果】 本来環状オレフィン系ランダム共重合体が有する
耐熱性、剛性を維持しながら、耐衝撃性、韌性が向上
している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] (a) 炭素数2以上の α -オレフィンと

(b) 下記一般式[I]または[II]で表される少なくとも1種の環状オレフィンと、

(c) ジエン化合物とを共重合して得られ、DSCで測定したガラス転移点が50℃以上であり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.10~5.0 dL/gであり、かつ重合可能な二重結合を有し、ヨウ素価が3~30(g-ヨウ素/100g-重合体)である環状オレフィン系ランダム共重合体の存在下に、



…[I]

(式[I]中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹~R¹⁸ならびにR^aおよびR^bは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、R¹⁵~R¹⁸は互い

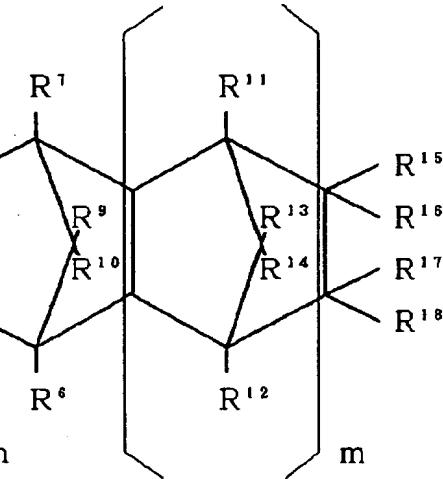
[B] i) 炭素数2以上の α -オレフィン

ii) 下記一般式[I]または[II]で表される環状オレフィン

iii) ジエン系化合物

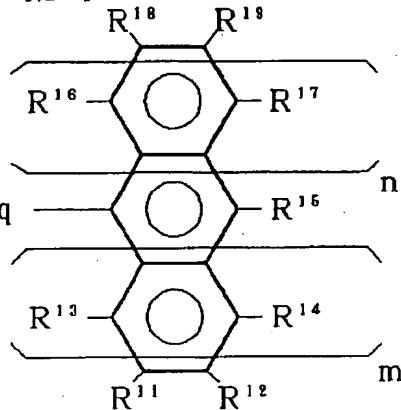
から選ばれる少なくとも2種以上の単量体を共重合して炭化水素系エラストマーを製造して得られ、[B]成分のガラス転移点が10℃未満であり、共重合体中に[A]成分が、50~99重量%の量で存在していることを特徴とする環状オレフィン系共重合体；

【化1】



に結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、まだR¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。)；

【化2】

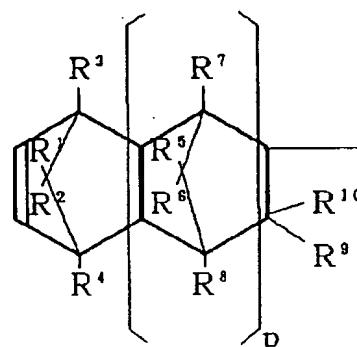


していてもよく、また、n=m=0のときR¹⁵とR¹²またはR¹⁵とR¹⁹とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)。

【請求項2】 [A] (a) 炭素数2以上の α -オレフィンと

(b) 上記一般式[I]または[II]で表される少なくとも1種の環状オレフィンと、

(c) ジエン化合物とを共重合して得られ、DSCで測



…[II]

(式[II]中、pおよびqは0または1以上の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、R¹~R¹⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、R⁹（またはR¹⁰）が結合している炭素原子と、R¹³またはR¹¹が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1~3のアルキレン基を介して結合

定したガラス転移点 (T_g) が 50°C 以上であり、 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 [η] が $0.10 \sim 5.0 \text{ dL/g}$ であり、かつ重合可能な二重結合を有し、ヨウ素価が $3 \sim 30$ ($\text{g-ヨウ素}/100\text{g-重合体}$) である環状オレフィン系ランダム共重合体の存在下に、

【B】 i) 炭素数 2 以上の α -オレフィン
ii) 上記一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィン

iii) ジエン系化合物

から選ばれる少なくとも 2 種以上の単量体を、液相で、共重合して炭化水素系エラストマーを製造し、【B】成分のガラス転移点が 10°C 未満であり、共重合体中に【A】成分が、 $50 \sim 99$ 重量% の量で存在していることを特徴とする環状オレフィン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、環状オレフィン系共重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性、耐熱性に優れた環状オレフィン系共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレンとテトラシクロドデセンなどの環状オレフィン類とを共重合させて得られる環状オレフィン系ランダム共重合体は透明性に優れ、しかも耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、剛性のバランスのとれた合成樹脂であり、かつ光学メモリディスクや光学ファイバーなどの光学材料の分野において優れた性能を発揮することが知られている。（例えば特開昭60-168, 708号公報、特開昭61-98, 780号公報、特開昭61-115, 912号公報、特開昭61-120, 816号公報、特開昭62-252, 407号公報）これら環状オレフィン系ランダム共重合体は、特に耐熱性、剛性に優れた樹脂であるが、さらに耐衝撃性の向上が求められている。

【0003】ところで本願出願人は、特願平2-52, 971号明細書において、エチレンとテトラシクロドデセンなどの環状オレフィン類とを共重合させて得られる環状オレフィン系ランダム共重合体と、軟質重合体（ゴム）とからなる樹脂組成物を提案している。

【0004】このような樹脂組成物は、環状オレフィン系ランダム共重合体よりも耐衝撃性に優れているが、その衝撃強度は必ずしも充分ではなく、この理由は、次のようにあると考えられる。すなわち上記の樹脂組成物

は、一般に環状オレフィン系ランダム共重合体と軟質重合体とを、ブラベンダーあるいは押出機などを用いて溶融ブレンドすることによって調製されるが、環状オレフィン系ランダム共重合体と軟質重合体との相溶性が必ずしも充分ではなく、このため得られる樹脂組成物の衝撃強度が必ずしも充分ではないと考えられる。

【0005】本発明者らは、上記のような従来技術における問題点を解決すべく鋭意検討したところ、エチレンなどの炭素数 2 以上の α -オレフィンと、環状オレフィンと、ジエン化合物とを共重合させて得られる重合可能な二重結合を有する環状オレフィン系共重合体の存在下に、(i) α -オレフィン、(ii) 環状オレフィン、(iii) ジエン系化合物から選ばれる少なくとも 2 種の単量体を共重合して炭化水素系エラストマーを製造して得られる環状オレフィン系共重合体は、耐衝撃性などの力学物性、耐熱性などをバランスよく有していることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、環状オレフィン系ランダム共重合体が有する優れた特性を有し、かつ耐衝撃性が特に改善された環状オレフィン系共重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る環状オレフィン系共重合体は、【A】 (a) 炭素数 2 以上の α -オレフィンと (b) 下記一般式 [I] または [II] で表される少なくとも 1 種の環状オレフィンと、(c) ジエン化合物とを共重合して得られ、DSC で測定したガラス転移点 (T_g) が 50°C 以上であり、 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 [η] が $0.10 \sim 5.0 \text{ dL/g}$ であり、かつ重合可能な二重結合を有し、ヨウ素価が $3 \sim 30$ ($\text{g-ヨウ素}/100\text{g-重合体}$) である環状オレフィン系ランダム共重合体の存在下に、

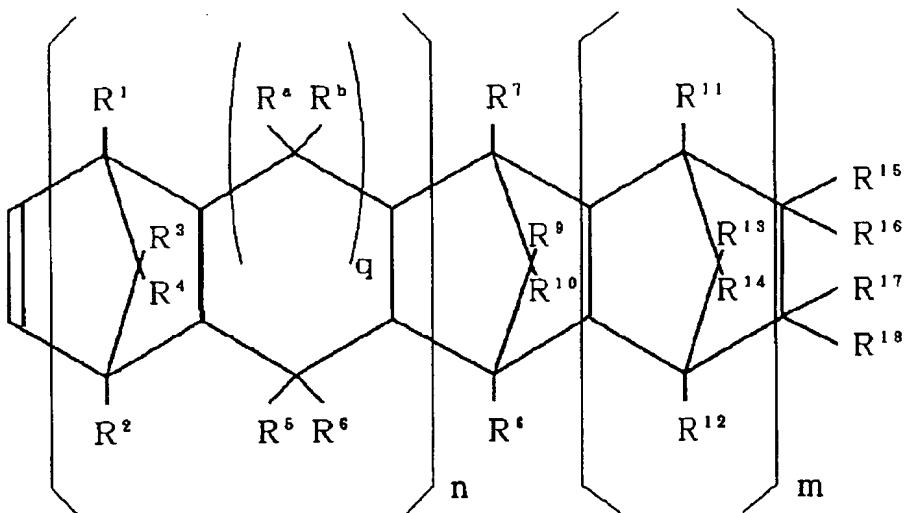
【B】 i) 炭素数 2 以上の α -オレフィン
ii) 下記一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィン

iii) ジエン系化合物

から選ばれる少なくとも 2 種以上の単量体を共重合して炭化水素系エラストマーを製造して得られ、【B】成分のガラス転移点が 10°C 未満であり、得られる共重合体中に【A】成分が、 $50 \sim 99$ 重量% の量で存在していることを特徴としている。

【0008】

【化3】



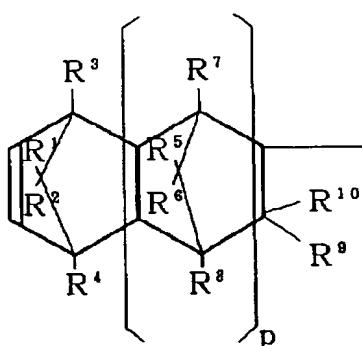
【0009】…[I]

(式 [I] 中、n は 0 または 1 であり、m は 0 または正の整数であり、q は 0 または 1 であり、R¹ ~ R¹⁸ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、R¹⁵ ~ R¹⁸ は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ

該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また R¹⁵ と R¹⁶ とで、または R¹⁷ と R¹⁸ とでアルキリデン基を形成していてもよい。)、

【0010】

【化4】

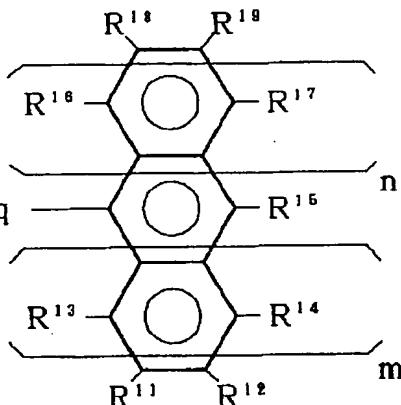


【0011】…[II]

(式 [II] 中、p および q は 0 または 1 以上の整数であり、m および n は 0、1 または 2 であり、R¹ ~ R¹⁹ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、R⁹ (または R¹⁰) が結合している炭素原子と、R¹³ または R¹¹ が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、n = m = 0 のとき R¹⁵ と R¹² または R¹⁵ と R¹⁹ とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)。

【0012】また、本発明に係る環状オレフィン系ランダム共重合体の製造方法は、[A] (a) 炭素数 2 以上の α -オレフィンと (b) 上記一般式 [I] または [II] で表される少なくとも 1 種の環状オレフィンと、

(c) ジエン化合物とを共重合して得られ、DSC で測定したガラス転移点 (T_g) が 50 °C 以上であり、13



5 °C のデカリン中で測定した極限粘度 [η] が 0.10 ~ 5.0 dl/g であり、かつ重合可能な二重結合を有し、ヨウ素価が 3 ~ 30 (g ヨウ素 / 100 g 重合体) である環状オレフィン系ランダム共重合体の存在下に、

[B] i) 炭素数 2 以上の α -オレフィン
ii) 上記一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィン
iii) ジエン系化合物

から選ばれる少なくとも 2 種以上の単量体を、液相で、共重合して炭化水素系エラストマーを製造し、[B] 成分のガラス転移点が 10 °C 未満であり、得られる共重合体中に [A] 成分が、50 ~ 99 重量% の量で存在していることを特徴としている。

【0013】

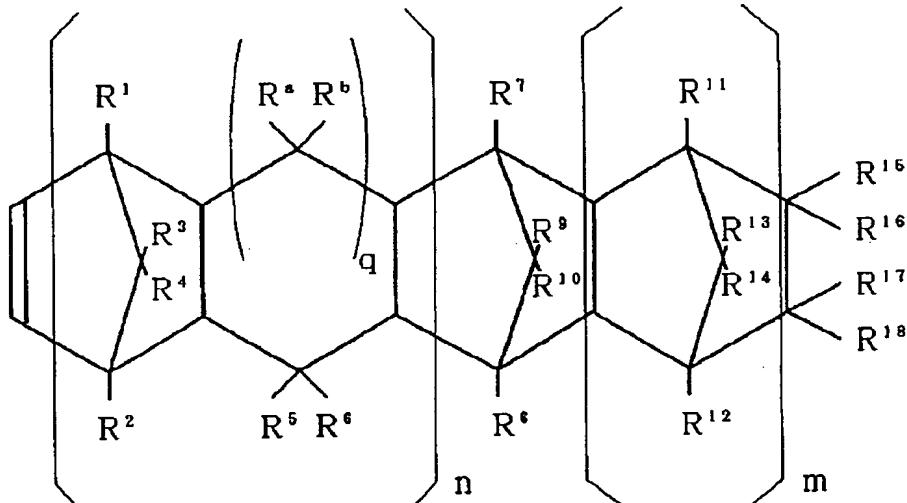
【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る環状オレフィン系共重合体およびその製造方法について具体的に説明

する。

【0014】まず環状オレフィン系ランダム共重合体[A]について具体的に説明する。

【0015】環状オレフィン系ランダム共重合体[A]本発明で用いられる環状オレフィン系ランダム共重合体[A]は、炭素数2以上の α -オレフィン(a)と、下記式[I]または[II]で表される環状オレフィン(b)と、(c)ジエン化合物とのランダム共重合体であって、DSCで測定したガラス転移点(T_g)が50℃以上、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70~220℃であり、135℃のデカルシン中で測定した極限粘度[η]が0.10~5.0d1/g、好ましくは0.15~2.0d1/gである。

【0016】このような環状オレフィン系ランダム共重合体[A]は、重合可能な二重結合を含有し、ヨウ素値は3~30(g-ヨウ素/100g-重合体)、好ましくは5~25(g-ヨウ素/100g-重合体)である。



【0021】…[I]

式[I]中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1である。なお、qが1の場合には R^a および R^b は、それぞれ独立に、下記の原子または炭化水素基を表し、qが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

【0022】 R^1 ~ R^{18} ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられる。

【0023】また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~15のシクロアルキル基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、アミル基、ヘキシ

【0017】炭素数2以上の α -オレフィン(a)としては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられる。

【0018】これらの α -オレフィン(a)は単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0019】これらのうち、エチレンまたはプロピレンが好ましい。また環状オレフィン(b)としては、下記式[I]および/または[II]で示される環状オレフィンが用いられる。

【0020】

【化5】

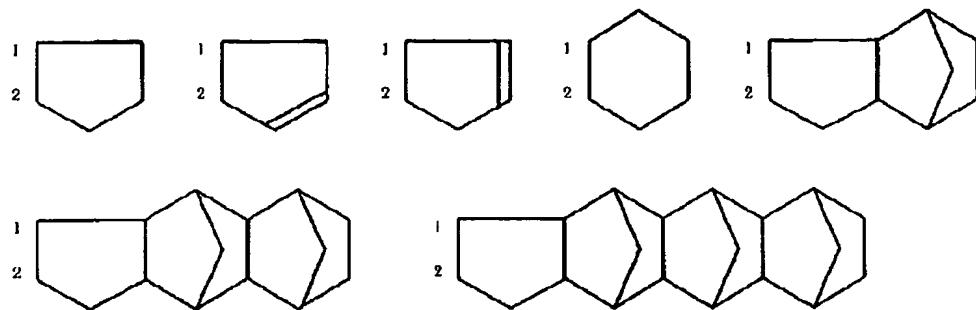
ル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基が挙げられる。

【0024】これらの基はハロゲン原子で置換されてもよい。さらに上記式[I]において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。

【0025】ここで形成される単環または多環は、以下に例示される。

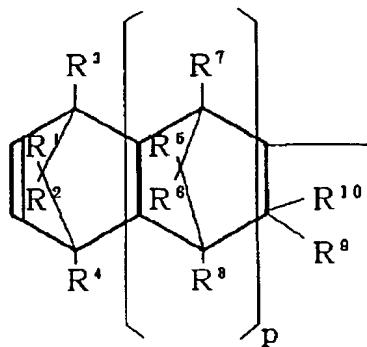
【0026】

【化6】



【0027】なお上記例示において、1または2の番号を賦した炭素原子は、式【I】において、 R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) が結合している脂環構造を形成している炭素原子である。

【0028】また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していくてもよい。このような



【0030】…【II】

式【II】中、pおよびqは0または1以上の整数であり、mおよびnは0、1または2である。

【0031】また R^1 ~ R^{19} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基である。式【II】において、ハロゲン原子は上記式【I】におけるハロゲン原子と同じである。

【0032】また脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数1~20のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられる。

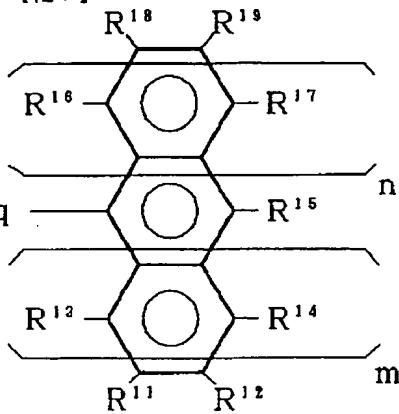
【0033】脂環族炭化水素基としては、炭素原子数3~15の脂環族炭化水素基が挙げられ、具体的には、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基が挙げられる。

【0034】芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられ、これらの基は低級アルキル基を有

アルキリデン基としては、通常炭素数2~20のアルキリデン基が挙げられ、具体的には、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基、イソブチリデン基が挙げられる。

【0029】

【化7】



していくてもよい。

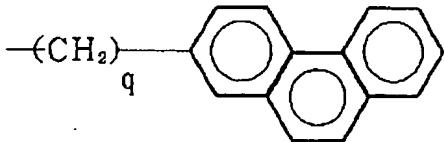
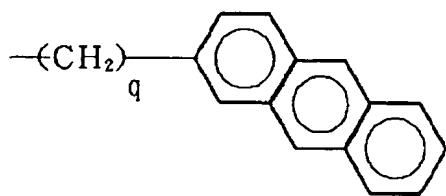
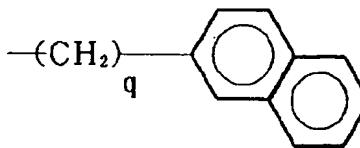
【0035】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。これらの基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0036】ここで、 R^9 および R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していくてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^9 および R^{13} が、または、 R^{10} および R^{11} が互いに共同して、メチレン基(-CH₂-)、エチレン基(-CH₂CH₂-)またはプロピレン基(-CH₂CH₂CH₂-)の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0037】さらに、n=m=0のとき、 R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して单環または多環の芳香族環を形成していくてもよい。この場合の单環または多環の芳香族環の例としては、n=m=0のとき R^{15} と R^{12} がさらに芳香族環を形成している以下に記載する基を挙げることができる。

【0038】

【化8】



【0039】上記例示において、qは式【II】におけるqと同じ意味である。

【0040】上記のような式【I】または【II】で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン誘導体、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイセン誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0

3.8.0^{12,16}] -5-エイセン誘導体、ヘプタシクロ[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイセン誘導体、ヘプタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイセン誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ドコセン誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}] -5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}] -6-ヘキサコセン誘導体、1.4-メタノ-1.4.4a.9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1.4-メタノ-1.4.4a.5.10.10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などが挙げられる。

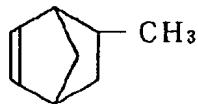
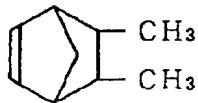
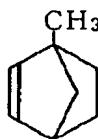
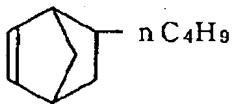
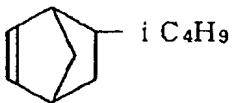
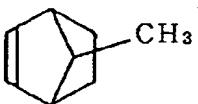
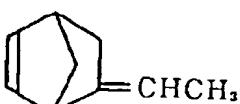
【0041】以下により具体的に示す。

【0042】

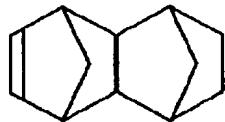
【化9】



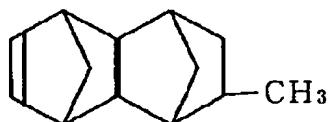
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

6-メチルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン5,6-ジメチルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン1-メチルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン6-エチルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン6-n-ブチルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン6-イソブチルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン7-メチルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン5-エチリデンビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン
【化10】

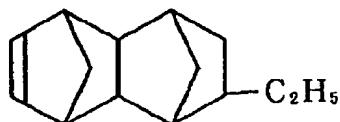
などのようなビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン誘導体；



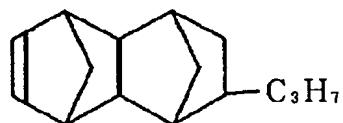
テトラシクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン



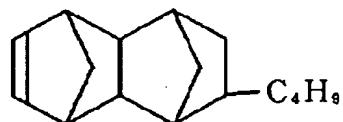
8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン



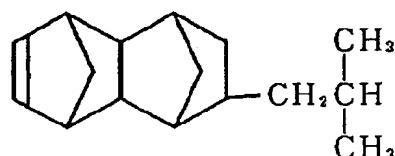
8-エチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン



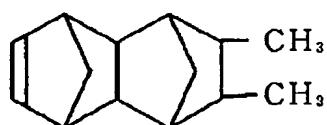
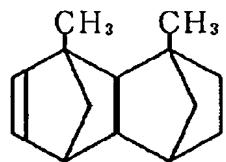
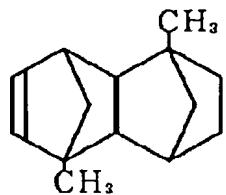
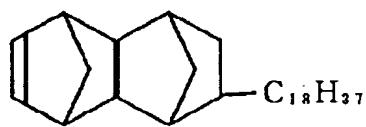
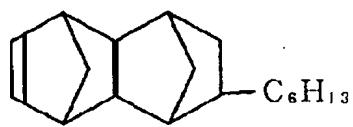
8-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン



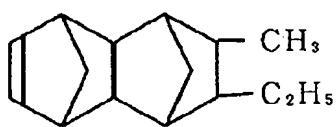
8-イソブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン

【0044】

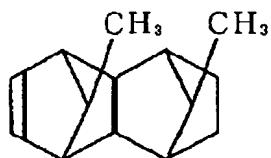
【化11】



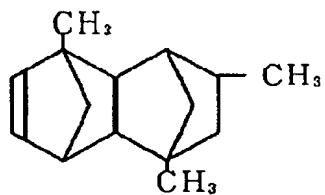
【0045】



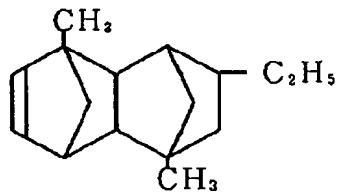
8-エチル-9-メチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-ドデセン



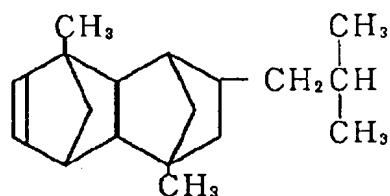
11,12-ジメチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-ドデセン



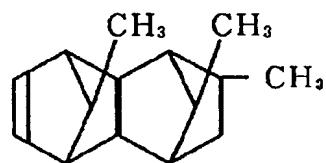
2,7,9-トリメチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-ドデセン



9-エチル-2,7-ジメチル
テトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-ドデセン

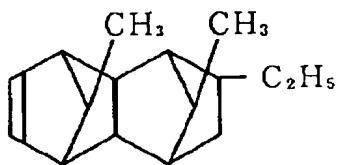


9-イソブチル-2,7-ジメチル
テトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-ドデセン

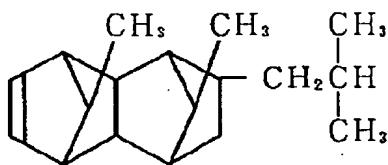


9,11,12-トリメチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-ドデセン
【化13】

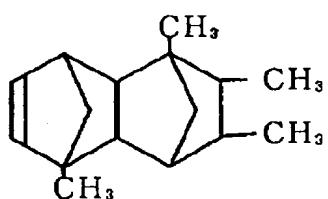
【0046】



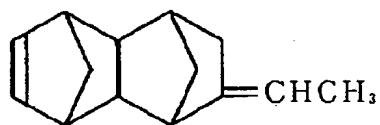
9-エチル-11,12-ジメチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]
-3-ドデセン



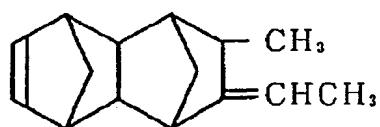
9-イソブチル-11,12-
ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



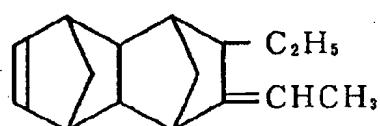
5,8,9,10-テトラメチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



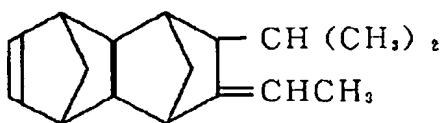
8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]
-3-ドデセン



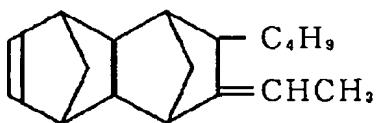
8-エチリデン-9-メチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]
-3-ドデセン



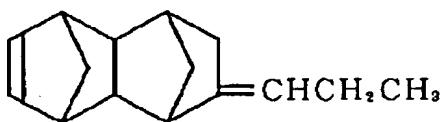
8-エチリデン-9-エチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]
-3-ドデセン
【化14】



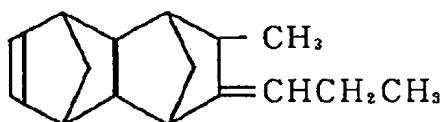
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]
-3-ドデセン



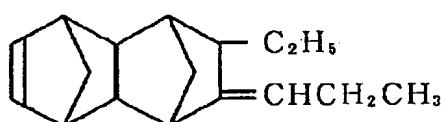
8-エチリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]
-3-ドデセン



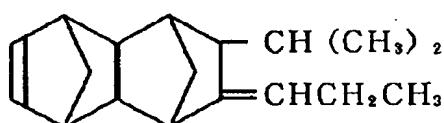
8-n-プロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]
-3-ドデセン



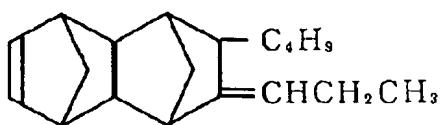
8-n-プロピリデン
-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン



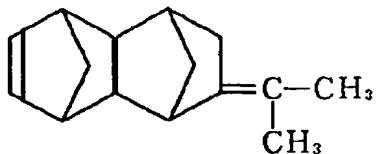
8-n-プロピリデン
-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン



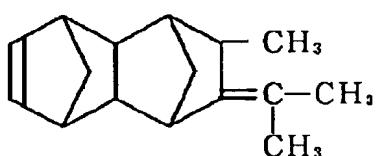
8-n-プロピリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン
【化15】



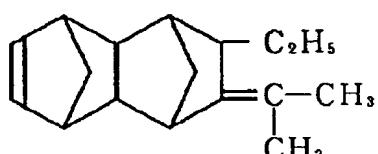
8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]
-3-ドデセン



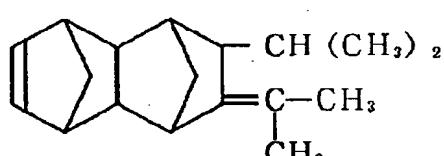
8-イソプロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]
-3-ドデセン



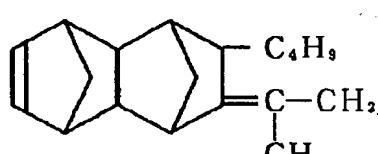
8-イソプロピリデン
-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.6}.1^{7.10}] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン
-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン



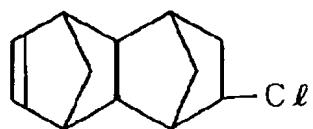
8-イソプロピリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] -3-ドデセン



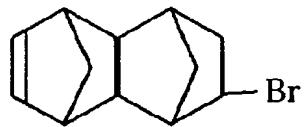
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]
-3-ドデセン

【0049】

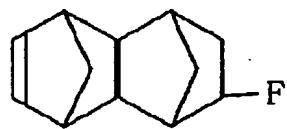
【化16】



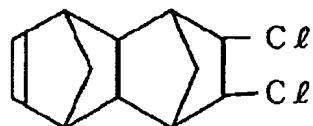
8-クロロテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-ドデセン

8-ブロモテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-ドデセン

8-フルオロテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-ドデセン

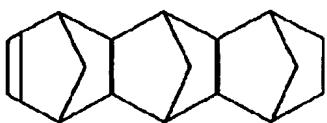
8, 9-ジクロロテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-ドデセン

などのテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2. 5. 1^{7. 10}}] -3-
ドデセン誘導体；

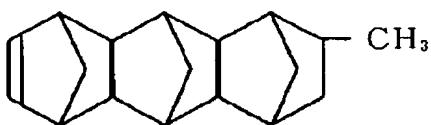
【0050】

【化17】



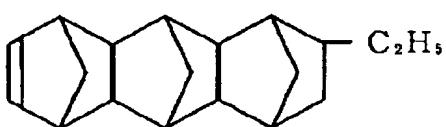
ヘキサシクロ

[6. 6. 1. 1^{3. 6.} 1^{10. 13.} 0^{2. 7.}
0^{9. 14}] - 4-ヘプタデセン



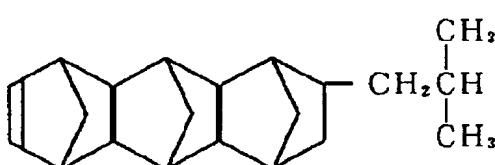
1,2-メチルヘキサシクロ

[6. 6. 1. 1^{3. 6.} 1^{10. 13.} 0^{2. 7.}
0^{9. 14}] - 4-ヘプタデセン



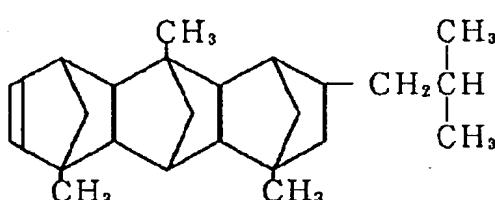
1,2-エチルヘキサシクロ

[6. 6. 1. 1^{3. 6.} 1^{10. 13.} 0^{2. 7.}
0^{9. 14}] - 4-ヘプタデセン



1,2-イソブチルヘキサシクロ

[6. 6. 1. 1^{3. 6.} 1^{10. 13.} 0^{2. 7.}
0^{9. 14}] - 4-ヘプタデセン



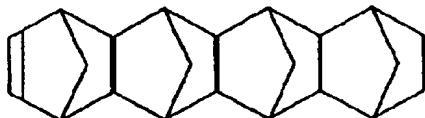
1, 6, 10-トリメチル-1,2-
イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1.
1^{3. 6.} 1^{10. 13.} 0^{2. 7.} 0^{9. 14}]
- 4-ヘプタデセン

などのヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3. 6.} 1^{10. 13.} 0^{2. 7.}

0^{9. 14}] - 4-ヘプタデセン誘導体：

【0051】

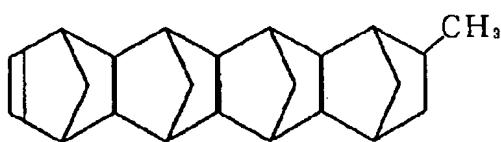
【化18】



オクタシクロ

[8. 8. 0. 1^{2. 9.} 1^{4. 7.} 1^{11. 18.}
1^{13. 16.} 0^{3. 8.} 0^{12. 17.}]

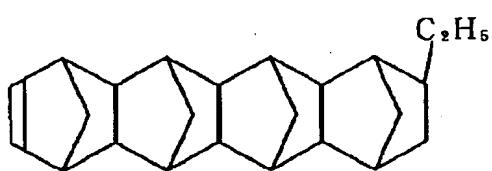
-5-ドコセン



1,5-メチルオクタシクロ

[8. 8. 0. 1^{2. 9.} 1^{4. 7.} 1^{11. 18.}
1^{13. 16.} 0^{3. 8.} 0^{12. 17.}]

-5-ドコセン

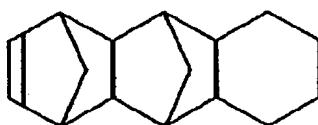


1,5-エチルオクタシクロ

[8. 8. 0. 1^{2. 9.} 1^{4. 7.} 1^{11. 18.}
1^{13. 16.} 0^{3. 8.} 0^{12. 17.}]

-5-ドコセン

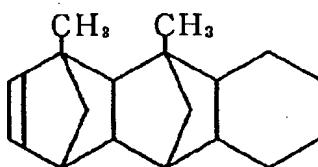
などのオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2. 9.} 1^{4. 7.} 1^{11. 18.}
1^{13. 16.} 0^{3. 8.} 0^{12. 17.}] -5-ドコセン誘導体；



ペンタシクロ

[6. 6. 1. 1^{3. 6.} 0^{2. 7.} 0^{9. 14.}]

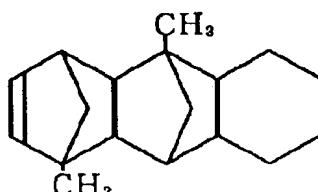
-4-ヘキサデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ

[6. 6. 1. 1^{3. 6.} 0^{2. 7.} 0^{9. 14.}]

-4-ヘキサデセン

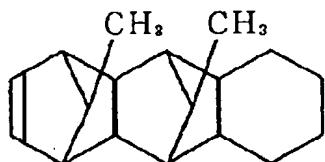


1,6-ジメチルペンタシクロ

[6. 6. 1. 1^{3. 6.} 0^{2. 7.} 0^{9. 14.}]

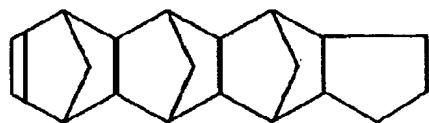
-4-ヘキサデセン

【化19】



15,16-ジメチルペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘキサデセン誘導体：

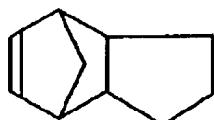


ヘプタシクロ [8.7.0.1^{2,9}.
1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]
-5-エイコセン

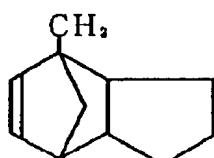


ヘプタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.
1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは
ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体：



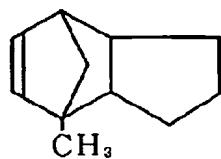
トリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン



2-メチルトリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン

【0053】

【化20】

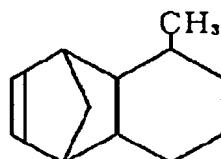


5-メチルトリシクロ
[4.3.0.1^{2.5}] -3-デセン

などのトリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] -3-デセン誘導体：

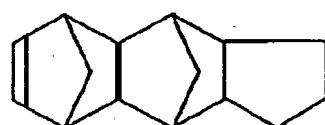


トリシクロ
[4.4.0.1^{2.6}] -3-ウンデセン

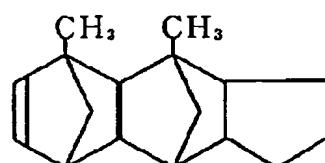


10-メチルトリシクロ
[4.4.0.1^{2.5}] -3-ウンデセン

などのトリシクロ [4.4.0.1^{2.5}] -3-ウンデセン誘導体：



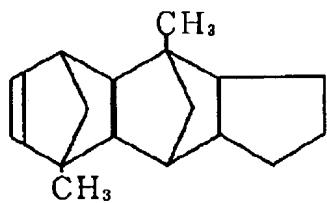
ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]
-4-ペンタデセン



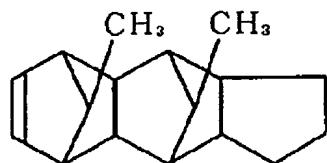
1,3-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]
-4-ペンタデセン

【0054】

【化21】

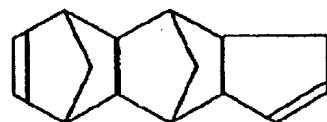


1, 6-ジメチルペンタシクロ
[6. 5. 1. 1^{3. 6}. 0^{2. 7}. 0^{8. 13}]
-4-ペントデセン



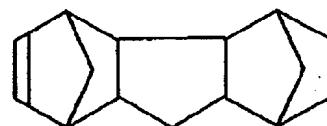
14, 15-ジメチルペンタシクロ
[6. 5. 1. 1^{3. 6}. 0^{2. 7}. 0^{8. 18}]
-4-ペントデセン

などのペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3. 6}. 0^{2. 7}. 0^{8. 13}]
-4-ペントデセン誘導体；

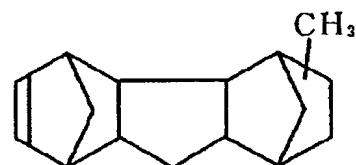


ペンタシクロ
[6. 5. 1. 1^{3. 6}. 0^{2. 7}. 0^{8. 13}]
-4, 10-ペントデカジエン

などのジエン化合物；

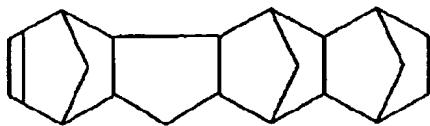


ペンタシクロ
[7. 4. 0. 1^{2. 5}. 1^{8. 12}. 0^{8. 13}]
-3-ペントデセン

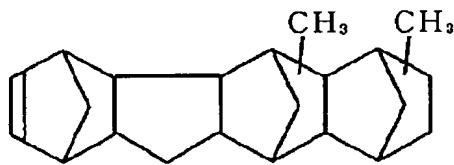


メチル置換ペンタシクロ
[7. 4. 0. 1^{2. 5}. 1^{8. 12}. 0^{8. 13}]
-3-ペントデセン

などのペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2. 5}. 1^{8. 12}. 0^{8. 13}]
-3-ペントデセン誘導体；

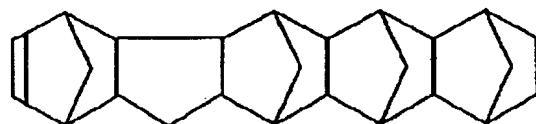


ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}] -4-エイコセン

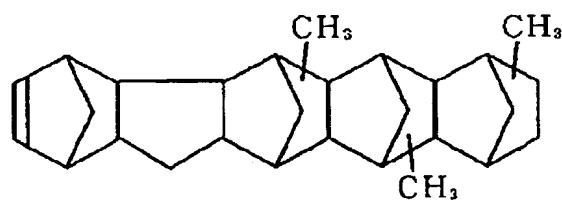


ジメチル置換ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}] -4-エイコセン

などのヘプタシクロ [8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}] -4-エイコセン誘導体；



ノナシクロ [10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{16.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}] -5-ペンタコセン

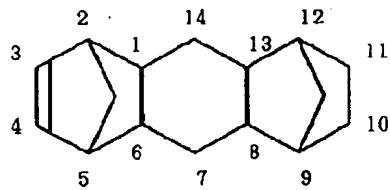


トリメチル置換ノナシクロ
[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}] -5-ペンタコセン

などのノナシクロ [10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}] -5-ペンタコセン誘導体；

【0056】

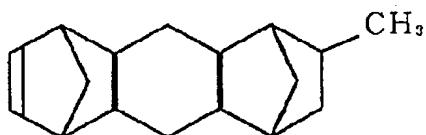
【化23】



ペンタシクロ

[8, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{8, 12}, 0^{8, 13}]

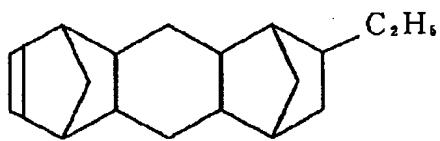
-3-ヘキサデセン



11-メチル-ペンタシクロ

[8, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{8, 12}, 0^{8, 13}]

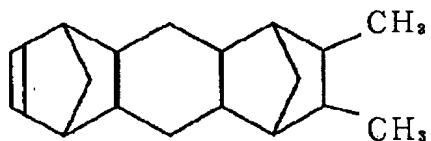
-3-ヘキサデセン



11-エチル-ペンタシクロ [8, 4,

0, 1^{2, 5}, 1^{8, 12}, 0^{8, 13}]

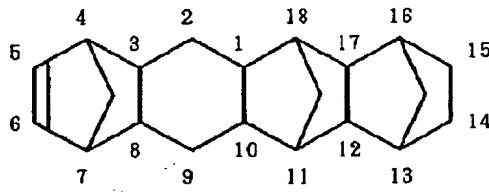
-3-ヘキサデセン



10, 11-ジメチル-ペンタシクロ

[8, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{8, 12}, 0^{8, 13}]

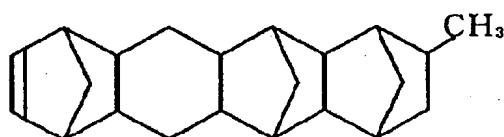
-3-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [8, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{8, 12}, 0^{8, 13}] -3-ヘキサデセン誘導体：

ヘプタシクロ

[8, 8, 0, 1^{4, 7}, 1^{11, 18},1^{13, 16}, 0^{3, 8}, 0^{12, 17}]

-5-ヘンエイコセン



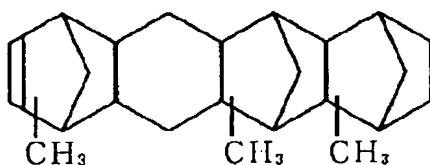
15-メチル-ヘプタシクロ

[8, 8, 0, 1^{4, 7}, 1^{11, 18},1^{13, 16}, 0^{3, 8}, 0^{12, 17}]

-5-ヘンエイコセン

【化24】

【0057】



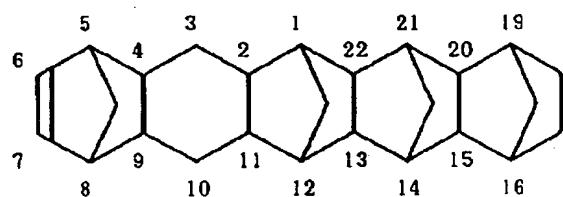
トリメチル-ヘプタシクロ

[8, 8, 0, 1^{4, 7}, 1^{11, 18},1^{13, 16}, 0^{3, 8}, 0^{12, 17}]

-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ [8, 8, 0, 1^{4, 7}, 1^{11, 18}, 1^{13, 16}, 0^{3, 8}, 0^{12, 17}]

-5-ヘンエイコセン誘導体：



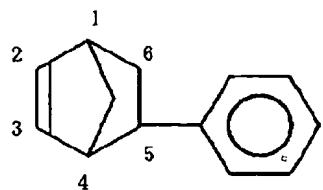
ノナシクロ [10, 10,

1, 1^{5, 8}, 1^{14, 21}, 1^{16, 19},0^{2, 11}, 0^{4, 9}, 0^{13, 22},0^{15, 20}] -6-ヘキサコセンなどのノナシクロ [10, 10, 1, 1^{5, 8}, 1^{14, 21}, 1^{16, 19}, 0^{2, 11},0^{4, 9}, 0^{13, 22}, 0^{15, 20}] -6-ヘキサコセン誘導体。

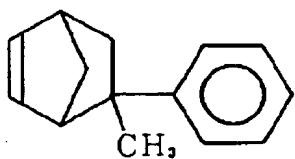
【0058】

【化25】

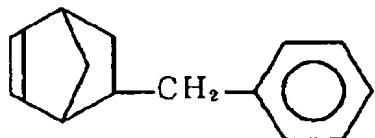
そしてさらには、



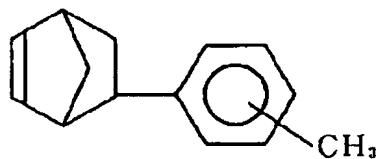
5-フェニル-ビシクロ [2.2.1]
ヘプト-2-エン



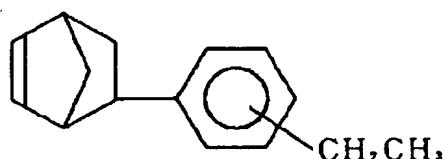
5-メチル-5-フェニル-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



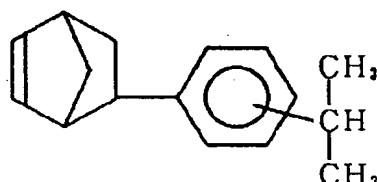
5-ベンジル-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-トリル-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



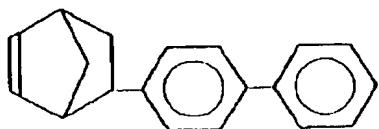
5-(エチルフェニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



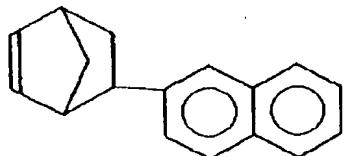
5-(イソプロピルフェニル)-
ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン

【0059】

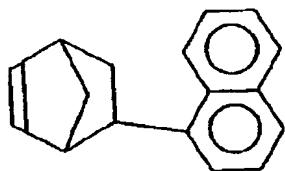
【化26】



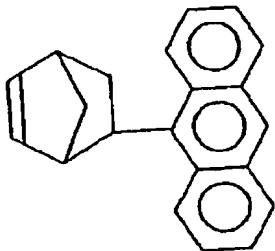
5-(ビフェニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(β -ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



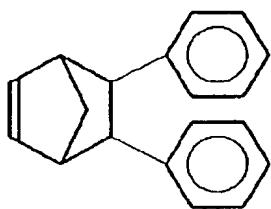
5-(α -ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



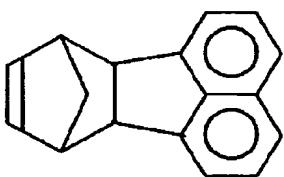
5-(アントラセニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0060】

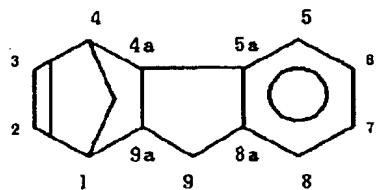
【化27】



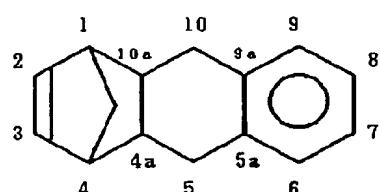
5,6-ジフェニル-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物



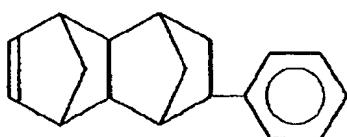
1,4-メタノ-1,4,4a,9a-
テトラヒドロフルオレン



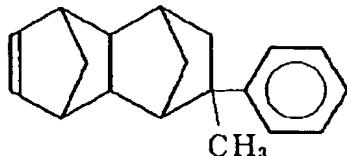
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン

【0061】

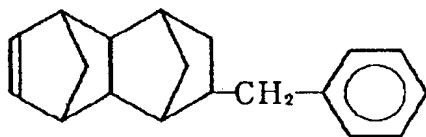
【化28】



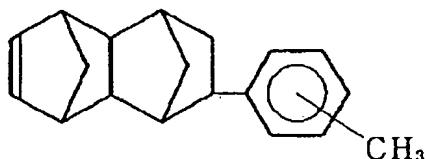
8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.0^{3.5}.1^{7.10}]-3-
ドデセン



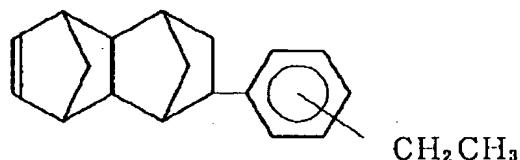
8-メチル-8-フェニル
-テトラシクロ[4.4.0.0^{3.5}.
1^{7.10}]-3-ドデセン



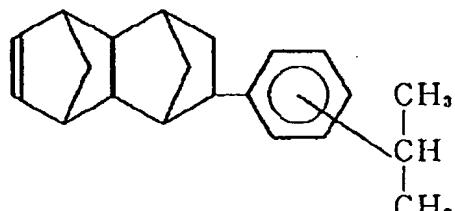
8-ペンジル-テトラシクロ
[4.4.0.0^{3.5}.1^{7.10}]-3-
ドデセン



8-トリル-テトラシクロ
[4.4.0.0^{3.5}.1^{7.10}]-3-
ドデセン



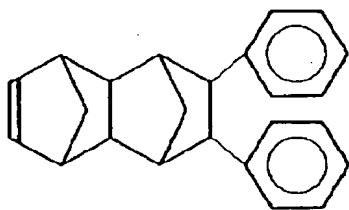
8- (エチルフェニル) -
テトラシクロ[4.4.0.0^{3.5}.
1^{7.10}]-3-ドデセン



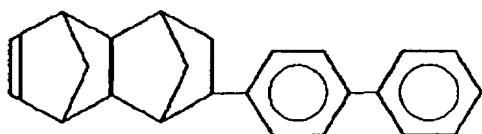
8- (イソプロピルフェニル)
-テトラシクロ[4.4.0.0^{3.5}.
1^{7.10}]-3-ドデセン

【0062】

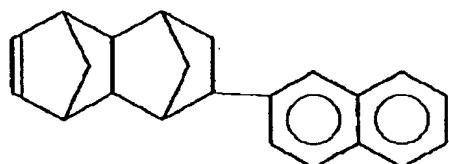
【化29】



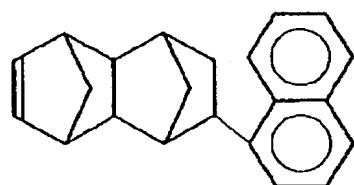
8,9-ジフェニル-10-フェニル-10H-フェナントレン
シクロ[4.4.0.0^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



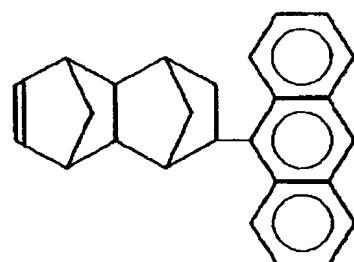
8-(ビフェニル)-10-フェニル-10H-フェナントレン
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-10-フェニル-10H-フェナントレン
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



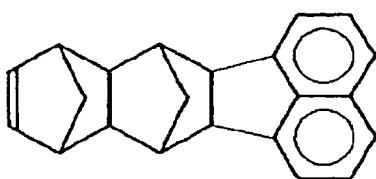
8-(α-ナフチル)-10-フェニル-10H-フェナントレン
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



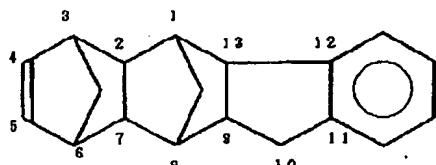
8-(アントラセニル)-
10-フェニル-10H-フェナントレン
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0063】

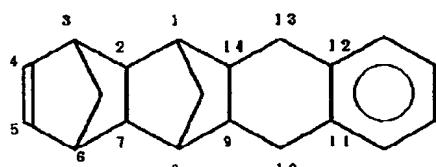
【化30】



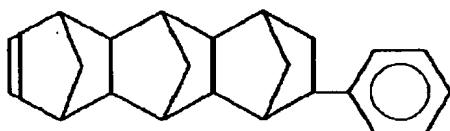
(シクロペントジエン-
アセナフチレン付加物) に
シクロペントジエンを
さらに付加した化合物



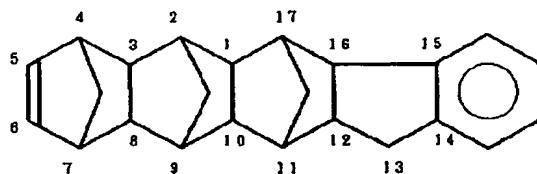
11,12-ベンゾ-ペントシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-
ペントデセン



11,12-ベンゾ-ペントシクロ
[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-
ヘキサデセン



11-フェニル-ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}
.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}
.0^{12,16}]-5-エイコセン

ジエン等が挙げられる。

【0064】上記のような一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィン (b) は、シクロペントジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

【0065】これらの環状オレフィン (b) は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。ジエン化合物 (c) としては、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,5-ヘキサジエン、5-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状ジエン、シクロヘキサジエン、シクロペントジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジ-2-ノルボルネニルエチレンおよび6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、テトラシクロ-3,8-ドデカジエンなどの環

【0066】上記のような環状オレフィン系ランダム共重合体では、 α -オレフィン (a) と環状オレフィン (b) とのモル比 (a) / (b) は、30 / 70 ~ 97 / 3 好ましくは 50 / 50 ~ 95 / 5 であることが望ましく、また α -オレフィン (a) と環状オレフィン (b) との合計量と、ジエン化合物 (c) とのモル比 (a) + (b) / (c) は、99.5 / 0.5 ~ 90 / 10 好ましくは 99.5 / 0.5 ~ 93 / 7 であることが望ましい。

【0067】上記のような環状オレフィン系共重合体は、該共重合体の性質を損なわない範囲で炭素数2以上の α -オレフィン (a) と環状オレフィン (b) とジエン化合物 (c) とに加えて、上記の α -オレフィン以外の α -オレフィン (第3モノマー) または上記式 [I] あるいは [II] で表される環状オレフィン以外の環状オレフィン (他の環状オレフィン) が付加重合されていてもよい。

【0068】ここで使用される α -オレフィンは、直鎖

状の α -オレフィンであっても分岐鎖状の α -オレフィンであってもよく、このような α -オレフィンの例としては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素原子数3~20の α -オレフィンを挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数3~15、特に3~10の α -オレフィンを使用することが好ましい。

【0069】また、ここで使用される「他の環状オレフィン」は、式【I】、【II】で表される環状オレフィンを除く、不飽和多環式炭化水素化合物を含む広い概念で示される。

【0070】より具体的には、他の環状オレフィンの例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、スチレンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどを挙げることができる。

【0071】次に本発明に係る環状オレフィン系共重合体について説明する。本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物は、上記のような環状オレフィン系ランダム共重合体【A】の存在下に、

【B】 i) 炭素数2以上の α -オレフィン

ii) 環状オレフィン

iii) ジエン系化合物から選ばれる少なくとも2種以上の単量体を共重合して炭化水素系エラストマーを製造することによって得られる。

【0072】i) 炭素数2以上の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどを挙げることができる。

【0073】ii) 環状オレフィンとしては、具体的には、上記のような一般式【I】または【II】で表される環状オレフィンが用いられる。

iii) ジエン系化合物としては、具体的には、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,5-ヘキサジエン、5-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘブタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状ジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソブロピリデン-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、1,2-ビス[5-(2-ノルボルネニル)]エタンおよび6-クロロメチル-5-イソブロペニル-2-ノルボルネン、テトラシクロ-3,8-ドデカジエンなどの環状ジエン等が挙げられる。

【0074】このように炭化水素系エラストマーは、

i) 炭素数2以上の α -オレフィン、ii) 環状オレフィンおよびiii) ジエン系化合物から選ばれる少なくとも2種以上の単量体を共重合することによって得られるが、この単量体は、同じ群から2種以上たとえばi) 炭素数2以上のオレフィンから2種選ばれてもよい。

【0075】このような炭化水素系エラストマーの具体的な例としては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体、エチレン・1-デセン共重合体、エチレン・1-ドデセン共重合体、エチレン・1-テトラデセン共重合体、エチレン・1-ヘキサデセン共重合体、エチレン・1-オクタデセン共重合体、エチレン・1-エイコセン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ペンテン共重合体、プロピレン・1-ヘキセン共重合体、プロピレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン・1-オクテン共重合体、プロピレン・1-デセン共重合体、プロピレン・1-ドデセン共重合体、プロピレン・1-テトラデセン共重合体、プロピレン・1-ヘキサデセン共重合体、プロピレン・1-オクタデセン共重合体、プロピレン・1-エイコセン共重合体などが挙げられる。

【0076】また炭化水素系エラストマーの具体的な例としては、エチレン・ノルボルネン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-プロピル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-ブチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-ペンチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-ヘキシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-ヘプチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-オクチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-ノニル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-デシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-ウンデシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-ドデシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体、エチレン・プロピレン・ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-メチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-エチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-ブチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-ペンチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-ヘキシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-ヘプチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-オクチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-ノニル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・ブ

テン・5-ノニル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-オクテン・5-デシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-オクテン・5-ウンデシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-オクテン・5-ドデシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-オクテン・5-フェニル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-オクテン・テトラシクロドデセン共重合体、エチレン・1-デセン・ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-メチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-エチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-プロピル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-ブチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-ペンチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-ヘキシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-ヘプチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-オクチル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-ノニル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-デシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-ウンデシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-ドデシル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-フェニル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・テトラシクロドデセン共重合体を挙げができる。

【0077】さらに炭化水素系エラストマーの具体的な例として、まず1,5-ヘキサジエン系共重合体の具体的な例としては、エチレン・1,5-ヘキサジエン共重合体、プロピレン・1,5-ヘキサジエン共重合体、1-ブテン・1,5-ヘキサジエン共重合体、1-ペンテン・1,5-ヘキサジエン共重合体、1-ヘキセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、4-メチル-1-ペンテン・1,5-ヘキサジエン共重合体、1-オクテン・1,5-ヘキサジエン共重合体、1-デセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、1-ドデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、1-テトラデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、1-ヘキサデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、1-オクタデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、1-エイコセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・プロピレン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-ペンテン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-ヘキセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-オクテン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-デセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-ドデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-テトラデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-ヘキサデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-オクタデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-エイコセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボル

ネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体などを挙げることができる。

【0078】1,7-オクタジエン系共重合体の具体的な例としては、エチレン・1,7-オクタジエン共重合体、プロピレン・1,7-オクタジエン共重合体、1-ブテン・1,7-オクタジエン共重合体、1-ペンテン・1,7-オクタジエン共重合体、1-ヘキセン・1,7-オクタジエン共重合体、4-メチル-1-ペンテン・1,7-オクタジエン共重合体、1-オクテン・1,7-オクタジエン共重合体、1-デセン・1,7-オクタジエン共重合体、1-ドデセン・1,7-オクタジエン共重合体、1-テトラデセン・1,7-オクタジエン共重合体、1-ヘキサデセン・1,7-オクタジエン共重合体、1-オクタデセン・1,7-オクタジエン共重合体、1-エイコセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1-ペンテン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1-ヘキセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1-オクテン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1-デセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1-ドデセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1-テトラデセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1-ヘキサデセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1-オクタデセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1-エイコセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,7-オクタジエン共重合体などを挙げることができる。

【0079】また1,9-デカジエン系共重合体の具体的な例としては、エチレン・1,9-デカジエン共重合体、プロピレン・1,9-デカジエン共重合体、1-ブテン・1,9-デカジエン共重合体、1-ペンテン・1,9-デカジエン共重合体、1-ヘキセン・1,9-デカジエン共重合体、4-メチル-1-ペンテン・1,9-デカジエン共重合体、1-オクテン・1,9-デカジエン共重合体、1-デセン・1,9-デカジエン共重合体、1-ドデセン・1,9-デカジエン共重合体、1-テトラデセン・1,9-デカジエン共重合体、1-ヘキサデセン・1,9-デカジエン共重合体、1-オクタデセン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・プロピレン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1-ペンテン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1-ヘキセン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1-ヘキセン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・4-メチル

-1-ペンテン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1-オクテン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1-デセン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1-テトラデセン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1-ヘキサデセン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1-オクタデセン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1-エイコセン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,9-デカジエン共重合体などを挙げることができる。

【0080】ジシクロペンタジエン系共重合体の具体的な例としては、エチレン・ジシクロペンタジエン共重合体、プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、1-ブテン・ジシクロペンタジエン共重合体、1-ペンテン・ジシクロペンタジエン共重合体、1-ヘキセン・ジシクロペンタジエン共重合体、4-メチル-1-ペンテン・ジシクロペンタジエン共重合体、1-オクテン・ジシクロペンタジエン共重合体、1-デセン・ジシクロペンタジエン共重合体、1-ドデセン・ジシクロペンタジエン共重合体、1-テトラデセン・ジシクロペンタジエン共重合体、1-ヘキサデセン・ジシクロペンタジエン共重合体、1-オクタデセン・ジシクロペンタジエン共重合体、1-エイコセン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-ペンテン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-ヘキセン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-オクタデセン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-エイコセン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・ジシクロペンタジエン共重合体などを挙げることができる。

【0081】また5-ビニルノルボルネン系共重合体の具体的な例としては、エチレン・5-ビニルノルボルネン共重合体、プロピレン・5-ビニルノルボルネン共重合体、

1-ブテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、1-ペンテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、1-ヘキセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、4-メチル-1-ペンテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、1-オクテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、1-デセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、1-ドデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、1-テトラデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、1-ヘキサデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、1-オクタデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、1-エイコセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-ブテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-ペンテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-ヘキセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-オクテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-ドデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-テトラデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-ヘキサデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-オクタデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-エイコセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・ノルボルネン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体などを挙げることができる。

【0082】このような炭化水素系エラストマーは、デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.05~1.0dl/g、好ましくは0.1~5dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度 (T_g) が10℃未満、好ましくは0℃以下、さらに好ましくは-10℃以下であることが望ましい。

【0083】この環状オレフィン系共重合体では、上記のような環状オレフィン系ランダム共重合体[A]は、50~99重量%好ましくは60~97重量%の量で存在している。

【0084】このようにして得られる環状オレフィン系共重合体は、上記のような重合可能な二重結合を有する環状オレフィン系ランダム共重合体[A]の存在下に、炭素数2以上の α -オレフィン(i)、環状オレフィン(ii)、ジエン系化合物(iii)から選ばれる少なくとも2種以上の单量体を共重合して炭化水素系エラストマーを製造しているため、 α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とジエン化合物(c)とから形成される環状オレフィン系ランダム共重合体[A]相と、炭化水素系エラストマー[B]相とは、少なくとも一部が化学

的に結合していると考えられる。このことは、上記のような環状オレフィン系ランダム共重合体[A]の存在下に、炭素数2以上の α -オレフィン(i)、環状オレフィン(ii)、ジエン系化合物(iii)から選ばれる少なくとも2種の单量体を共重合して炭化水素系エラストマーを製造して得られる環状オレフィン系共重合体が、炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とジエン化合物(c)とを共重合して得られる環状オレフィンランダム共重合体と炭化水素系エラストマーとを単に溶融混合してブレンドしてなる環状オレフィン系共重合体組成物よりも、耐衝撃性に優れていることからも示される。

【0085】なお本明細書では、上記のような環状オレフィン系共重合体を、環状オレフィン系ランダム共重合体を含有する炭化水素系エラストマーと表現することもある。

【0086】本発明に係る環状オレフィン共重合体は、上記のような環状オレフィン系ランダム共重合体[A]の存在下に、

[B] i) 炭素数2以上の α -オレフィン

ii) 環状オレフィン

iii) ジエン系化合物

から選ばれる少なくとも2種の单量体を、液相で、共重合して炭化水素系エラストマーを製造することによって調製される。

【0087】上記のような共重合反応は、(i)可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とから形成される触媒、または(ii)周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物とから形成される触媒、(iii)固体チタン触媒と有機アルミニウム化合物と電子供与体とから形成される触媒の存在下に行なうことができる。

【0088】このような触媒(i)を形成する可溶性バナジウム化合物は、具体的には、下記一般式で表される。

$VO(OR)_aX_b$ または $V(OR)_cX_d$

ただし式中、Rは炭化水素基であり、a、b、c、dはそれぞれ $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ を満たす。より具体的には、 $VOCl_3$ 、 $VO(OCH_3)_3Cl_2$ 、 $VO(OCH_3)_2Cl$ 、 $VO(O-iso-C_3H_7)_3Cl_2$ 、 $V(O-n-C_4H_9)_3Cl_2$ 、 $VO(OCH_3)_3$ 、 $VOBr_2$ 、 VC_14 、 VOC_12 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VOC_13 \cdot 2OC_8H_{17}OH$ などのバナジウム化合物が用いられる。

【0089】これらの化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。また上記可溶性バナジウム化合物は、以下に示すような電子供与体を接触させて得られるこれらの電子供与体付加物として用いることもできる。

【0090】このような電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、ジエーテル類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体が挙げられる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパンオール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類やトリクロロメタノールやトリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1～18のハロゲン含有アルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6～20のフェノール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸エニル、安息香酸ベンジル、トルイロ酸メチル、トルイロ酸エチル、トルイロ酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2～18の有機酸エステル類、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイロ酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシランなどのアルコキシラン、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイロ酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジ

アミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類などを例示することができる。

【0091】可溶性バナジウム化合物の電子供与体付加物を調製する際には、これら電子供与体を単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で、触媒(i)を形成する際に可溶性バナジウム化合物とともに用いられる有機アルミニウム化合物は、分子内に少なくとも1個のA1-C結合を有しており、たとえば、下記(a)および(b)式で表される。

【0092】(a) 一般式 $R^1_m A_1 (OR^2)_n H_p X_q$
(ここで R^1 および R^2 は、通常炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基であり、これらは同一であっても異なっていてもよい。Xはハロゲン原子であり、mは $0 \leq m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である。)。

【0093】(b) 一般式 $M^1 A_1 R^1$
(ここで M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0094】前記(a)で表される有機アルミニウム化合物としては、具体的に、次の化合物を例示することができる。

(1) 一般式 $R^1_m A_1 (OR^2)_{3-m}$
(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。mは好ましくは1.5～m<3の数である)。

(2) 一般式 $R^1_m A_1 X_{3-m}$
(ここで R^1 は前記と同じ。Xはハロゲン、mは好ましくは0<m<3の数である)。

(3) 一般式 $R^1_m A_1 H_{3-m}$
(ここで R^1 は前記と同じ。mは好ましくは2≤m<3の数である)。

(4) 一般式 $R^1_m A_1 (OR^2)_n X_q$
(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。Xはハロゲン、0<m≤3、0≤n<3、0≤q<3で、m+n+q=3である。)。

【0095】このような(a)で表される有機アルミニウム化合物は、より具体的には、以下のようないかたの化合物を例示することができる。(1)で表される有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプロペニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドおよび、 $R^{1,2,5} A_1 (OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウムなどを挙げ

することができる。

【0096】(2) で表される有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

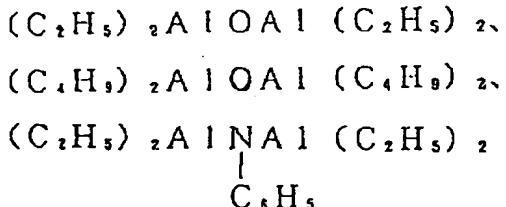
【0097】(3) で表される有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0098】(4) で表される有機アルミニウム化合物としては、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0099】さらに上記一般式(a) で表される化合物に類似する化合物、たとえば酸素原子や窒素原子を介して、2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であってもよい。このような化合物として、具体的には、

【0100】

【化31】



【0101】などを例示することができる。また前記(b)に属する化合物としては、 $\text{L}_i\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{L}_i\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などを例示することができる。

【0102】これらのうち、とくにアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライドまたはこれらの混合物が好ましい。次に本発明で用いられる、周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物とから形成される触媒(ii)について説明する。

【0103】このよう周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物は、具体的に、次式(a) で表される。

$\text{ML}_x \cdots \text{(a)}$

式(a) 中、Mは周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属

であり、具体的にジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、xは遷移金属の原子価である。

【0104】Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

【0105】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-、t-ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロベンタジエニル基、エチルヘキシルシクロベンタジエニル基、メチルシクロヘキシルシクロベンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

【0106】これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリロキシ基、スルホン酸含有基($-\text{SO}_3\text{R}^a$)、ハロゲン原子または水素原子（ここで、 R^a はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。）である。

【0107】炭素数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができ、より具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が挙げられる。

【0108】またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などが挙げられる。

【0109】アリロキシ基としては、フェノキシ基な

どが挙げられる。スルホン酸含有基 ($-SO_3R^a$) としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。

【0110】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。上記のような式(a)で表されるメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記式(b)で表される。

【0111】 $R^{2k}R^{31}R^{4m}R^{5n}M$ …(b)

式(b)中、Mは上記遷移金属であり、 R^2 はシクロペニタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立にシクロペニタジエニル骨格を有する基または上記式(a)中のシクロペニタジエニル骨格を有する配位子以外のLと同様である。 k は1以上の整数であり、 $k+1+m+n=4$ である。

【0112】以下にMがジルコニウムであり、かつシクロペニタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物を例示する。ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムジブロミド、ビス(シクロペニタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-プロピルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(イソプロピルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(t-ブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(sec-ブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(イソブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(オクチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジブロミド、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレンビス(インデ

リフルオロメタンスルホナト)、ビス(プロピルシクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ヘキシルシクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(1,3-ジメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(1-メチル-3-エチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(1-メチル-3-ブロピルシクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(1,3-ジメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3-エチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3-ブロピルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3-ヘキシルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3-オクチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-エチル-3-ブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペントメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルベンジルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルヘキシルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。上記の1, 3-位置換シクロペニタジエニル基を1, 2-位置換シクロペニタジエニル基に置換えた化合物を用いることもできる。

【0113】また上記式(b)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも2個すなわち R^2 および R^3 がシクロペニタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、この2個のシクロペニタジエニル骨格を有する基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を例示することもできる。このとき、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に式(a)中で説明したシクロペニタジエニル骨格を有する配位子以外のLと同様である。

【0114】このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、以下のような化合物を挙げることができる。エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレンビス(インデ

ニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト) 、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルホナト) 、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムビス (p-クロルベンゼンスルホナト) など。

【0115】上記にはメタロセン化合物としてジルコセン化合物について例示したが、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換した化合物を用いることもできる。

【0116】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、炭化水素あるいはハログン化炭化水素に希釈して用いてもよい。本発明では、メタロセン化合物は炭化水素溶媒に希釈して用いられることが好ましい。

【0117】また上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体化合物と接触させて、担体化合物とともに用いることもできる。担体化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ステレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。これらの担体化合物は、二種以上混合して用いることができる。

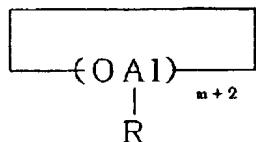
【0118】本発明では、メタロセン化合物として、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコセン化合物が好ましく用いられる。

【0119】次に本発明で触媒(ii)を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物について説明する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0120】このような従来公知のアルミノオキサンは、具体的に下記一般式で表される。

【0121】

【化32】



【0122】(上記一般式において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5~40の整数である。) ここで、このアルミノオキサンは式 (OAl₁(R¹)) で表わされるアルキルオキシアルミニウム単

位および式 (OAl₁(R²)) で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位 [ここで、R¹ およびR² はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R¹ およびR² は相異なる基を表わす] からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0123】従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造され、通常、芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収される。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などを懸濁した芳香族炭化水素溶媒に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水(水、氷または水蒸気)を作用させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

【0124】これらの方法のうちでは、(1) の方法を採用するのが好ましい。アルミノオキサンの溶液を製造する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどを挙げることができる。

【0125】これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることができる。

【0126】(i-C₄H₉)_xAl_y(C₅H₁₀)_z
(式中、x、y、zは正の数であり、z ≥ 2xである。) 上記のような有機アルミニウム化合物は、単独あるいは組合せて用いられる。

【0127】本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機

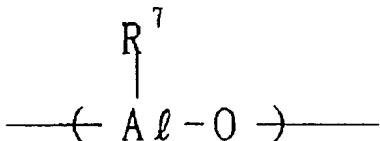
アルミニウムオキシ化合物は、たとえば、アルミニノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物とを接触させる方法、あるいは上記のような有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法などによって得ることができる。

【0128】本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物では、該化合物を赤外分光法 (IR) によって解析して、 1220 cm^{-1} 付近における吸光度 (D_{1220}) と、 1260 cm^{-1} 付近における吸光度 (D_{1260}) との比 (D_{1260}/D_{1220}) が、0.09 以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04～0.07の範囲にあることが望ましい。

【0129】上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式で表されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定される。

【0130】

【化33】

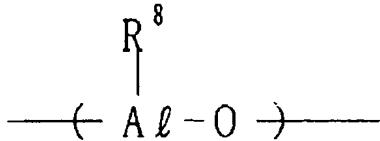


【0131】式中、 R^7 は炭素数1～12の炭化水素基である。このような炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを例示することができる。これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0132】このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、上記式で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位の他に、下記式で表わされるオキシアルミニウム単位を含有していてよい。

【0133】

【化34】



【0134】式中、 R^8 は炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～20のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素原子である。また該 R^8 および上記式中の R^7 は互いに異なる基を表わす。

【0135】オキシアルミニウム単位を含有する場合には、アルキルオキシアルミニウム単位を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルオキシアルミニウム単位を有する有機アルミニウムオキシ化合物が望ましい。

【0136】なお本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 [B] は、少量のアルミニウム以外の金属

の有機化合物成分を含有していてもよい。また、有機アルミニウムオキシ化合物は、上述した担体化合物に担持させて用いることもできる。

【0137】次に本発明で用いられる固体チタン触媒と、有機アルミニウム化合物と、電子供与体とから形成される触媒 (iii) について説明する。

【0138】本発明で用いられる固体チタン触媒は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する高活性の触媒成分である。

【0139】このような固体チタン触媒は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物、および電子供与体を接触させることにより調製される。固体チタン触媒の調製に用いられるチタン化合物としては、たとえば $Ti(O\text{R})_4$ (R は炭化水素基、 X はハロゲン原子、 $0 \leq g \leq 4$) で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。

【0140】より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(O\text{CH}_3)_4$ 、 $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $Ti(O-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 、 $Ti(O-iso\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(O\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $Ti(O-n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $Ti(O-iso\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $Ti(O\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $Ti(O-n\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $Ti(O-iso\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(O\text{CH}_3)_4$ 、 $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $Ti(O-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $Ti(O-iso\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $Ti(O-2-\text{エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを挙げることができる。

【0141】これらの中で、ハロゲン含有チタン化合物、特にテトラハロゲン化チタンが好ましい。中でも、四塩化チタンが特に好ましく用いられる。これらチタン化合物は単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、これらのチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などで希釈されてもよい。

【0142】このようなチタン化合物のうち、特に4価のチタン化合物が好ましい。また固体チタン触媒の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

【0143】ここで、還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえば、マグネシウム・炭素結合あるいはマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジ

ヘキシリマグネシウム、ジデシリマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシリ塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハライドなどを挙げることができる。これらのマグネシウム化合物は、単独で用いることもできるし、後述する有機アルミニウム化合物と錯化合物を形成していくてもよい。また、これらのマグネシウム化合物は、液体であっても固体であってもよい。

【0144】還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

【0145】これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば、還元性を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコールなどの化合物と接触させねばよい。

【0146】なお、本発明において、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の他に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を2種以上組み合わせた混合物であってもよい。

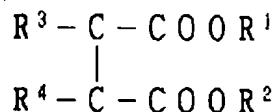
【0147】これらの中でも、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物であり、さらに、これらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましく用いられる。

【0148】固体チタン触媒の調製に用いられる電子供与体としては、後記する有機カルボン酸エステル、多価カルボン酸エステルが挙げられ、具体的には、下記式で

表わされる骨格を有する化合物が挙げられる。

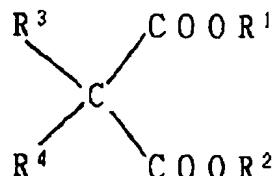
【0149】

【化35】



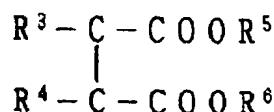
【0150】

【化36】



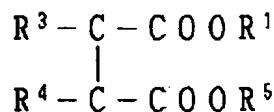
【0151】

【化37】



【0152】

【化38】



【0153】上記した式中、 R^1 は置換または非置換の炭化水素基を表わし、 R^2 、 R^5 、 R^6 は水素原子、置換もしくは非置換の炭化水素基を表わし、 R^3 、 R^4 は水素原子、置換もしくは非置換の炭化水素基を表わす。なお、 R^3 、 R^4 は少なくとも一方が置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。また R^3 と R^4 とは互いに連結されて環状構造を形成していくてもよい。置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含む置換の炭化水素基が挙げられ、たとえば $-C-O-C-$ 、 $-COOR$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-C-N-C-$ 、 $-NH_2$ などの構造を有する置換の炭化水素基が挙げられる。

【0154】これらの中では、 R^1 、 R^2 の少なくとも一方が、炭素原子数が2以上のアルキル基であるジカルボン酸から誘導されるジエステルが好ましい。上記多価カルボン酸エステルの具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、マロン酸ジブチルメチル、マロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジイソオクチル、マレイン酸ジイソブチル、ブチルマレイン酸ジイソブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 β -メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアリ

ル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジイソブチル、シトラコン酸ジイソオクタチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪酸ポリカルボン酸エステル；1, 2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1, 2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂肪族ポリカルボン酸エステル；フル酸モノエチル、フル酸ジメチル、フル酸メチルエチル、フル酸モノイソブチル、フル酸ジエチル、フル酸エチルイソブチル、フル酸モノノルマルブチル、フル酸エチルノルマルブチル、フル酸ジ-n-プロピル、フル酸ジイソプロピル、フル酸ジ-n-ブチル、フル酸ジイソブチル、フル酸ジ-n-ヘプチル、フル酸ジ-2-エチルヘキシル、フル酸ジデシル、フル酸ベンジルブチル、フル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル；3, 4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸から誘導されるエステルなどを挙げることができる。

【0155】多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ-n-ブチル、セバシン酸-n-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸から誘導されるエステルを挙げることができる。

【0156】これら多価カルボン酸エステルの中では、前述した一般式で表わされる骨格を有する化合物が好ましく、さらに好ましくはフル酸、マレイン酸、置換マロン酸などと、炭素原子数2以上のアルコールとから誘導されるエステルが好ましく、フル酸と炭素原子数2以上のアルコールとの反応により得られるジエステルが特に好ましい。

【0157】これらの多価カルボン酸エステルとしては、必ずしも出発原料として上記のような多価カルボン酸エステルを使用する必要はなく、固体チタン触媒の調製過程でこれらの多価カルボン酸エステルを誘導することができる化合物を用い、固体チタン触媒の調製段階で多価カルボン酸エステルを生成させてもよい。

【0158】固体チタン触媒を調製する際に使用することができる多価カルボン酸以外の電子供与体としては、後述するような、アルコール類、アミン類、アミド類、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、スチビン類、アルシン類、ホスホルアミド類、エステル類、チオエーテル類、チオエステル類、酸無水物、酸ハイドロキシド類、アルデヒド類、アルコレート類、アルコキシ(アリーロキシ)シラン類などの有機ケイ素化合物、有機酸類および周期律表の第I族～第IV族に属する金属のアミド類および塩類などを挙げることができる。

【0159】固体チタン触媒は、上記したようなマグネ

シウム化合物（もしくは金属マグネシウム）、電子供与体およびチタン化合物を接触させることにより製造することができる。固体チタン触媒を製造するには、マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体から高活性チタン触媒成分を調製する公知の方法を採用することができる。なお、上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

【0160】これらの固体チタン触媒の製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物および電子供与体からなる錯化合物と、チタン化合物とを液相によって反応させる方法。この反応は、粉碎助剤などの存在下に行ってもよい。また、上記のように反応させる際に、固体状の化合物については、粉碎してもよい。さらにまた、上記のように反応させる際に、各成分を電子供与体および/または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理してもよい。なお、この方法においては、上記電子供与体を少なくとも一回は用いる。

(2) 還元性を有しない液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合剤を析出させる方法。

(3) (2)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(4) (1)あるいは(2)で得られる反応生成物に、電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(5) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物をチタン化合物の存在下に粉碎して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、粉碎助剤などの存在下に粉碎してもよい。また、マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、チタン化合物の存在下に粉碎した後に、反応助剤で予備処理し、次いで、ハロゲンなどで処理してもよい。なお、反応助剤としては、有機アルミニウム化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。なお、この方法においては、少なくとも一回は電子供与体を用いる。

(6) 前記(1)～(4)で得られる化合物を、ハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(7) 金属酸化合物、ジヒドロカルビルマグネシウムおよびハロゲン含有アルコールとの接触反応物を、電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。

(8) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合

物を、電子供与体、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素と反応させる方法。

【0161】上記(1)～(8)に挙げた固体チタン触媒の調製法の中では、触媒調製時において液状のハロゲン化チタンを用いる方法あるいはチタン化合物を用いた後、あるいはチタン化合物を用いる際にハロゲン化炭化水素を用いる方法が好ましい。

【0162】固体チタン触媒を調製する際に用いられる上述したような各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当たり、電子供与体は約0.01～5モル、好ましくは0.05～2モルの量で、チタン化合物は約0.01～500モル、好ましくは0.05～300モルの量で用いられる。

【0163】このようにして得られた固体チタン触媒は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有している。この固体チタン触媒において、ハロゲン／チタン(原子比)は約4～200、好ましくは約5～100であり、前記電子供与体／チタン(モル比)は約0.1～10、好ましくは約0.2～約6であり、マグネシウム／チタン(原子比)は約1～100、好ましくは約2～50であることが望ましい。

【0164】この固体チタン触媒は市販のハロゲン化マグネシウムと比較すると、結晶サイズの小さいハロゲン化マグネシウムを含み、通常その比表面積が約50m²/g以上、好ましくは約60～1,000m²/g、より好ましくは約100～800m²/gである。そして、この固体チタン触媒は、上記の成分が一体となって触媒成分を形成しているので、ヘキサン洗浄によって実質的にその組成が変わることがない。

【0165】このような固体チタン触媒は、単独で使用することもできるが、また、たとえばケイ素化合物、アルミニウム化合物、ポリオレフィンなどの無機化合物または有機化合物で希釈して使用することもできる。なお、希釈剤を用いる場合には、上述した比表面積より小さくても、高い触媒活性を示す。

【0166】このような高活性チタン触媒成分の調製法等については、たとえば、特開昭50-108385号公報、同50-126590号公報、同51-20297号公報、同51-28189号公報、同51-64586号公報、同51-92885号公報、同51-136625号公報、同52-87489号公報、同52-100596号公報、同52-147688号公報、同52-104593号公報、同53-2580号公報、同53-40093号公報、同53-40094号公報、同53-43094号公報、同55-135102号公報、同55-135103号公報、同55-152710号公報、同56-811号公報、同56-11908号公報、同56-18606号公報、同58-83006号公報、同58-138705号公報、同58-138706号公報、同58-138707号公報、同58-138708号公報、同58-138709号公報、同58-138710号公報、同58-138715号公報、同60-23404号公報、同61-21109号公報、同61-37802号公報、同61-37803号公

報、などに開示されている。

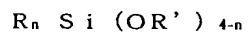
【0167】上記のような固体チタン触媒とともに用いられる有機アルミニウム化合物触媒としては、上記のような有機アルミニウム化合物が用いられる。

【0168】また上記のような固体チタン触媒とともに用いられる電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシラン等の含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体、あるいは上記のような多価カルボン酸エステルなどを用いることができる。

【0169】より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール等の炭素原子数1～18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトール等の、低級アルキル基を有してもよい炭素原子数6～20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノン等の炭素原子数3～15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒド等の炭素原子数2～15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレイン酸-n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジ-n-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレン等の炭素原子数2～30の有機酸エステル；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド等の炭素原子数2～15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、

テル等の炭素原子数2～20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイロ酸アミド等の酸アミド類；メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチレンジアミン等のアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル等のニトリル類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸等の酸無水物などが用いられる。

【0170】また、電子供与体として、下記のような一般式で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。

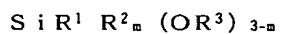


(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、nは0<n<4を満たす数である。) 上記のような一般式【1】で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラシ、ジフェニルジエトキシシラン、ビス-*o*-トリルジメトキシシラン、ビス-*m*-トリルジメトキシシラン、ビス-*p*-トリルジメトキシシラン、ビス-*p*-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-ブロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトルエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノブロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソブロボキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどが用いられる。

【0171】このうちエチルトリエトキシシラン、n-ブロピルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキ

シラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス-*p*-トリルジメトキシシラン、*p*-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランが好ましい。

【0172】さらに、電子供与体として、下記のような一般式で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



(式中、R¹はシクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基であり、R²はアルキル基、シクロペンチル基およびアルキル基を有するシクロペンチル基からなる群より選ばれる基であり、R³は炭化水素基であり、mは0≤m≤2を満たす数である。) R¹はシクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基であり、R¹としては、シクロペンチル基以外に、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2, 3-ジメチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を挙げることができる。

【0173】R²はアルキル基、シクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基のいずれかの基であり、R²としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアリル基、またはR¹として例示したシクロペンチル基およびアルキル基を有するシクロペンチル基を同様に挙げることができる。

【0174】R³は炭化水素基であり、R³としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基を挙げることができる。

【0175】これらのうちでは、R¹がシクロペンチル基であり、R²がアルキル基またはシクロペンチル基であり、R³がアルキル基、特にメチル基またはエチル基である有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

【0176】このような有機ケイ素化合物として、具体的には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2, 3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2, 3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロペンチルエトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラ

ン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン等のモノアロコキシシラン類などを挙げることができる。これら電子供与体のうち、有機カルボン酸エステル類あるいは有機ケイ素化合物類が好ましく、特に有機ケイ素化合物が好ましい。

【0177】本発明では、上記のような触媒を用いて、環状オレフィン系ランダム共重合体【A】の存在下に、炭素数2以上の α -オレフィン(i)、環状オレフィン(ii)、ジエン系化合物(iii)から選ばれる少なくとも2種の単量体を、液相好ましくは炭化水素溶媒中で共重合させて、炭化水素系エラストマーを製造している。

【0178】このような炭化水素溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素およびそのハロゲン誘導体、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素およびそのハロゲン誘導体、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素およびクロロベンゼンなどのハロゲン誘導体などが用いられる。また上記の共重合反応は、 α -オレフィンまたは環状オレフィン自体を炭化水素溶媒として用いて行うこともできる。これら溶媒は混合して用いてもよい。

【0179】本発明では、該共重合を上記炭化水素溶媒の共存下に行なうことが好ましく、とくにこれらのうちでも、シクロヘキサン-ヘキサン、シクロヘキサン-ヘプタン、シクロヘキサン-ペンタン、トルエン-ヘキサン、トルエン-ヘプタン、トルエン-ペンタンなどの混合溶媒の共存下に行なうことが好ましい。

【0180】共重合は、バッチ法、連続法いずれにおいても実施されるが、連続法で実施されることが好ましい。この際用いられる触媒の濃度は以下のとおりである。触媒(i)が用いられる場合には、重合系内の可溶性バナジウム化合物は、重合容積1リットル当たり、通常、0.01～5ミリモル、好ましくは0.05～3ミリモルの量で、また、有機アルミニウム化合物は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A1/V)で、2以上、好ましくは2～50、さらに好ましくは3～20の量で供給される。また可溶性バナジウム化合物は、重合系内に存在する可溶性バナジウム化合物(共重合が連続法で実施される場合には)の濃度の10倍以下、好ましくは1～7倍、さらに好ましくは1～5倍の濃度で供給されることが望ましい。

【0181】可溶性バナジウム化合物および有機アルミニウム化合物は、通常、それぞれ液状の単量体および/または上述の炭化水素溶媒で希釈されて重合系に供給される。この際、該可溶性バナジウム化合物は上述した濃度に希釈されることが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合系内における濃度のたとえば50倍以下の任意の濃度に調製して重合系内に供給されることが望ましい。

【0182】触媒(ii)が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物は、重合容積1リットル当たり、通常約0.00005～1.0ミリモル、好ましくは約0.0001～0.5ミリモルの量で、有機アルミニウムオキシ化合物は、メタロセン化合物中の遷移金属原子1モルに対して、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子が、通常約1～10000モル、好ましくは10～5000モルとなるような量で用いられる。

【0183】触媒(iii)が用いられる場合には、固体チタン触媒は、重合容積1リットル当たりチタン原子に換算して、通常は約0.001～約1.0ミリモル、好ましくは約0.005～0.5ミリモルの量で用いられる。また、有機アルミニウム触媒は、固体チタン触媒中のチタン原子1モルに対し、有機アルミニウム化合物触媒中の金属原子は、通常約1～2,000モル、好ましくは約5～500モルとなるような量で用いられる。さらに、電子供与体触媒は、有機アルミニウム化合物触媒中の金属原子1モル当り、通常は約0.001～1.0モル、好ましくは0.01～2モル、特に好ましくは0.5～1モルとなるような量で用いられる。

【0184】上記のような触媒の存在下に行なわれる共重合反応は、通常、温度が-50℃～100℃、好ましくは-30℃～80℃、さらに好ましくは-20℃～60℃で、圧力が0を超えて～50Kg/cm²、好ましくは0を超えて～20Kg/cm²の条件下で行われる。また反応時間(共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、用いられる単量体の種類、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常、5分～5時間、好ましくは10分～3時間である。

【0185】上記共重合反応において、重合系に供給されるモノマーの比率は、(i)炭素数2以上の α -オレフィン、(ii)環状オレフィン、(iii)ジエン化合物からなる群より選ばれる、2つ以上のモノマーの反応性により変化させなければならないため、ここですべての組み合わせについて好ましい供給比を記述しつくすことはできない。しかし、ここでいくつかの代表的なモノマーの組み合わせについて、供給比を例示することはできる。

【0186】たとえば、1)炭素数2以上の α -オレフィンを2種選ぶ場合、
 1. エチレン/炭素数3以上の α -オレフィンでは通常モル比が70/30～1/99
 2. 炭素数3以上の α -オレフィン(a)/(a)よりも炭素数の多い α -オレフィンの組み合わせでは、通常モル比が80/20～20/80
 2)炭素数2以上の α -オレフィンと、環状オレフィンの組み合わせの場合、
 1. エチレン/環状オレフィンの組み合わせでは通常モル比が90/10～10/90
 2. 炭素数3以上の α -オレフィン/環状オレフィンの

組み合わせでは、通常モル比が80/20~10/90
3) 炭素数2以上の α -オレフィンと、ジエンの組み合
わせの場合、

1. エチレン/ジエンの組み合わせでは通常モル比が70/30~1/99
2. 炭素数3以上の α -オレフィン/ジエンの組み合
わせでは、通常モル比が80/20~20/80
とするのがよい。

【0187】さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。上記のようにして環状オレフィン系ランダム共重合体【A】の存在下に、炭素数2以上の α -オレフィン(i)、環状オレフィン(ii)、ジエン系化合物(iii)から選ばれる少なくとも2種の単量体を共重合させて炭化水素系エラストマーを製造すると、環状オレフィン系共重合体を含む溶液が得られる。このような溶液中に、環状オレフィン系共重合体は、通常、10~500g/リットル、10~300g/リットルの濃度で含まれている。この溶液は、常法によって処理され、環状オレフィン系共重合体が得られる。

【0188】本発明に係る環状オレフィン系共重合体を製造するには、より具体的には、すでに製造された環状オレフィン系ランダム共重合体【A】を炭化水素溶媒に溶解し、この溶液中で上記のような炭化水素系エラストマーを製造してもよく、またまず上記のような環状オレフィン系ランダム共重合体【A】を第1段目で製造し、第2段目でその重合溶液中で炭素数2以上の α -オレフィン(i)、環状オレフィン(ii)、ジエン化合物(ii)から選ばれる単量体を共重合して炭化水素系エラストマーを製造してもよい。

【0189】本発明で提供される環状オレフィン系共重合体は、周知の方法によって成形加工される。たとえば、単軸押出機、ペント式押出機、二本スクリュー押出機、円錐型二本スクリュー押出機、コニーダー、プラティフィケーター、ミクストルーダー、二軸コニカルスクリュー押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリューレス押出機などにより押出成形、射出成形、プロー成形、回転成形される。

【0190】また本発明の環状オレフィン系共重合体には、本発明の目的を損なわない範囲で、上記環状オレフィン系共重合体組成物に衝撃強度をさらに向上させるためのゴム成分を配合したり、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを適宜配合することができる。

【0191】たとえば、任意成分として配合される安定剤として具体的には、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、 β -(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニ酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス[エチ

ル-3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネートなどのフェノール系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独で配合してもよいが、組み合わせて配合してもよく、たとえば、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せ等を例示することができる。

【0192】本発明では特に、フェノール系酸化防止剤および多価アルコールの脂肪酸エステルとを組み合わせて用いることが好ましく、該多価アルコールの脂肪酸エステルは3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪酸エステルであることが好ましい。このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、具体的には、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート等のグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールジラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等のペンタエリスリトールの脂肪酸エステルが用いられる。このようなフェノール系酸化防止剤は、環状オレフィン系共重合体100重量部に対して0~10重量部好ましくは0~5重量部さらに好ましくは0~2重量部の量で用いられ、また多価アルコールの脂肪酸エステルは環状オレフィン系共重合体100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0~5重量部の量で用いられる。

【0193】また本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、環状オレフィン系ランダム共重合体にシリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイド、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスピーツ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリ炭素数2以上の α -オレフィン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエスチル繊維、ポリアミド繊維等の充填剤を配合してもよい。

【0194】

【発明の効果】本発明で得られる環状オレフィン系共重

合体は、重合可能な二重結合を有する環状オレフィン系ランダム共重合体の存在下、炭素数2以上の α -オレフィン(i)、環状オレフィン(ii)、ジエン系化合物(iii)から選ばれる少なくとも2種の単量体を共重合して炭化水素系エラストマーを製造することにより得られているので、環状オレフィン系ランダム共重合体とエラストマーとは、少なくとも一部が化学的に結合している。このためこの環状オレフィン系共重合体は、本来環状オレフィン系ランダム共重合体が有する耐熱性、剛性を維持しながら、耐衝撃性、韌性が向上している。

【0195】

【実施例】以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0196】なお本発明における各種物性の測定方法及び評価結果を次に示す。

(1) 極限粘度 [η]

135°C、デカリン溶液(1g/リットル)中でウベローデ型粘度計を用いて測定した。

(2) 重合可能な二重結合を含有する環状オレフィン系ランダム共重合体およびそれを用いて合成した環状オレフィン系共重合体のガラス転移点(T_g)

セイコー電子社製、DSC-220Cを用いて窒素雰囲気下、10°C/分の昇温速度で測定した。

(3) 軟化温度(TMA)

デュポン社製Thermo Mechanical Analyzerを用いて厚さ1mmのシートの熱変形挙動により測定した。すなわち、シート上に石英製針をのせ、荷重4.9gを付加し、5°C/分の速度で昇温して、石英製針がシートに0.635mm浸入した温度をTMAとした。

(4) 試験片の作成

東芝機械(株)製射出成形機IS50EPN及び所定の試験片金型を用い、以下の成形条件で成形した。試験片は成形後、室温で48時間放置したのち測定した。

(5) 曲げ試験

ASTM D790に準じて行なった。

【0197】試験片形状: 5×1/2×1/8tインチ、スパン間距離51mm

(6) Izod衝撃試験

ASTM D256に準じて測定した。

【0198】試験片形状: 5/2×1/8×1/2tインチ(ノッチ付き)

試験温度: 23°C

まず下記のようにして、エチレン・TCD・ビニルノルボルネン共重合体を製造した。

(A-1) エチレン・TCD・ビニルノルボルネン共重合体の合成

攪拌翼を備えた21のガラス製重合器を用いて、連続的に、エチレン・テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]3-ドデセン(以下TCDと略す)・5-ビニル-2-ノルボルネン(以下VNBと略)の共重合を次の方法により連続的

に行なった。

【0199】重合器上部からTCD、VNBのシクロヘキサン溶液を、重合器内でのTCD濃度が60.0グラム/リットル、VNB濃度が3.0グラム/リットルとなるように、また重合器上部から触媒として、VO(O₂C₂H₅)Cl₂のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのバナジウム濃度が0.5ミリモル/リットルとなるように、エチルアルミニウムセスキクロリド(A1(C₂H₅)_{1.5}Cl_{1.5})のシクロヘキサン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が4.0ミリモル/リットルとなるように、それぞれ重合器内に連続的に供給した。また重合系にバブリング管を用いてエチレンを30.0リットル/時間、窒素を10.0リットル/時間、水素を0.5リットル/時間の量で供給した。

【0200】重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させて重合系を10°Cに保持しながら共重合反応を行なった。上記共重合反応によって生成する、エチレン・TCD・ビニルノルボルネン共重合体の重合溶液を重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように(すなわち平均滞留時間が0.5時間となるように)連続的に抜き出した。この抜きだした重合液に、シクロヘキサン/イソプロピルアルコール(1:1)混合液を添加して重合反応を停止させた。その後、水1リットルに対し濃塩酸5mlを添加した水溶液と重合液とを1:1の割合でホモミキサーを用い強攪拌下で接触させ、触媒残渣を水槽へ移行させた。この接触混合液を静置した後、水相を分離除去した後、さらに蒸留水で2回水洗を行ない、重合液相を精製分離した。

【0201】ついで精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強攪拌下で接触させた後、固体部をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、ポリマー中に存在するTCDを抽出するため洗浄した固体部を4.0g/リットルとなるようにアセトン中に投入した後、60°Cで2時間の条件で抽出操作を行なった。抽出処理後、固体部をろ過により採取し、窒素流通下、130°C、350mmHgで24時間乾燥した。

【0202】以上のようにして、得られたエチレン・TCD・ビニルノルボルネン共重合体は、[η]が0.7dl/gであり、ヨウ素価が10.1であり、Tgは134°Cであった。

(A-2) エチレン・TCD・1,5-ヘキサジエン共重合体の合成

(A-1)において、TCDを48.1グラム/リットル、ビニルノルボルネンのかわりに、1,5-ヘキサジエンを6.16グラム/リットル、エチレンを36.0リットル/時間、窒素を35.0リットル/時間、水素を1.0リットル/時間用いた以外は、(A-1)と同様にしてエチレン・TCD・1,5-ヘキサジエン共重合体を製造した。得られた共重合体は、[η]が1.2dl/gであり、ヨウ素価が8.0であり、TCD含量は31m

0.1 e%であり、T_gは111℃であった。

【0203】

【実施例1】攪拌翼を備えた2リットルのガラス製重合器を用いて、環状オレフィン系共重合体存在下での、エチレン・プロピレンの共重合を次の方法により連続的に行なった。重合器上部からエチレン・TCD・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体(A-1, [η] = 0.7 dL/g)のシクロヘキサン溶液を、重合器内の共重合体濃度が40グラム/リットルとなるように1.1リットル/時間の量で連続的に供給した。また重合器上部から触媒として、VO(O₂H₅)Cl₂のシクロヘキサン溶液を、重合器内のバナジウム濃度が0.2ミリモル/リットルとなるように0.7リットル/時間(この時の供給バナジウム濃度は重合器中のバナジウム濃度の2.86倍である)の量で、エチルアルミニウムセスキクロリド(A1(C₂H₅)_{1.5}Cl_{1.5})のシクロヘキサン溶液を重合器内のアルミニウム濃度が1.8ミリモル/リットルとなるように0.4リットル/時間の量でそれぞれ重合器内に連続的に供給した。また重合系にバブリング管を用いてエチレンを25.0リットル/時間、プロピレンを25.0リットル/時間、窒素を145リットル/時間、水素を5.0リットル/時間の量で供給した。

【0204】重合器外部に取り付けられたジャケットに熱媒体を循環させて重合系を50℃に保持しながら共重合反応を行なった。上記共重合反応によって生成する、環状オレフィン系共重合体の重合溶液を重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように(すなわち平均滞留時間が0.5時間となるように)連続的に抜き出した。この抜きだした重合液に、シクロヘキサン/イソプロピルアルコール(1:1)混合液を添加して重合反応を停止させた。その後、水1リットルに対し濃塩酸5mLを添加した水溶液と重合液とを1:1の割合でホモミキサーを用い強攪拌下で接触させ、触媒残渣を水槽へ移行させた。この接触混合液を静置した後、水相を分離除去した後、さらに蒸留水で2回水洗を行ない、重合液相を精製分離した。

【0205】ついで精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強攪拌下で接触させた後、固体部をろ過により採取し、アセトンで十分洗净した。窒素流通下、130℃、350mmHgで24時間乾燥した。

【0206】以上のようにして、エチレン・TCD・1,5-ヘキサジエン共重合体を含有するエチレン・プロピレン共重合体エラストマーを、88.2g/時間、すなわち44.1g/リットルの量で得た。生成した共重合体中に含まれる[A]成分の割合は、90.7重量%であった。

【0207】曲げ試験、衝撃強度試験、TMA軟化試験の評価結果を含め、得られた結果を表2に示す。

【0208】

【実施例2】実施例1において、表1に示す条件に変更した以外は実施例1と同様にして、環状オレフィン系共重合体を含有するエチレン・プロピレン共重合体エラストマーを製造した。

【0209】結果を表2に示す。

【0210】

【実施例3】実施例1において、重合可能な二重結合を有する環状オレフィン系共重合体を、エチレン・ノルボルネン・ビニルノルボルネン共重合体(A-2)に代えた以外は、実施例1と同様にして、環状オレフィン系共重合体を含有するエチレン・プロピレン共重合体エラストマーを製造した。

【0211】結果を表2に示す。

【0212】

【実施例4】実施例1において、ビニルノルボルネンを重合器中の濃度が0.33g/リットルとなるように加え、その他表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして、環状オレフィン系共重合体を含有するエチレン・プロピレン共重合体エラストマーを製造した。

【0213】結果を表2に示す。

【0214】

【実施例5】実施例1において、環状オレフィン系共重合体をエチレン・TCD・テトラシクロ-[4.4.0.1^{2,5}-1,7,10]-ドデカ-3,8-ジエン共重合体(A-5)に代えた以外は、実施例1と同様にして、環状オレフィン系共重合体を含有するエチレン・プロピレン共重合体エラストマーを製造した。

【0215】結果を表2に示す。

【0216】

【実施例6】実施例1において、環状オレフィン系共重合体をエチレン・TCD・1,5-ヘキサジエン共重合体(A-2)に代えた以外は、実施例1と同様にして、環状オレフィン系共重合体を含有するエチレン・プロピレン共重合体エラストマーを製造した。

【0217】結果を表2に示す。

【0218】

【実施例7】触媒として、エチレンビスインデニルージルコニウム-ジクロリド[Et(Ind)₂ZrCl₂]、重合系内濃度：0.002ミリモル/リットル]を用い、メチルアルミニノキサン[MAO、重合系内濃度：2ミリモル/リットル]を用い、10℃で重合を行なった。重合は、表2に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして行なった。

【0219】結果を表2に示す。

【0220】

【実施例8】実施例1において、エチレン・TCD・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体(A-3, [η] = 0.8 dL/g)を用い、表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして、環状オレフィン系共重合体を製造した。

【0221】結果を表2に示す。

【0222】

【比較例1】実施例1において、表2に示す条件に変更した以外は実施例1と同様にして、環状オレフィン系共重合体を製造した。環状オレフィン系共重合体の割合が、本発明の範囲から低い方にはずれた場合は、耐熱性が著しく低下することが明かとなった。

【0223】

【比較例2】実施例1において、エチレン・TCD・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体(A-6, $[\eta] = 2.3 \text{ dl/g}$)を用い、表2に示す条件に変更した以外は実施例1と同様にして、環状オレフィン系共重合体を製造した。重合可能な二重結合を有する環状オレフィン系共重合体のヨウ素価が、本発明の範囲から高い方にはずれた場合は、生成ポリマーが成形時にゲル化し、成形品の着色が著しく、物性が著しく低下することが明かとなった。

【0224】

【比較例3】実施例1において、重合可能な二重結合を

表1 実施例に使用した[A]成分

名 称	α -オレフィン	環状オレフィン	$[\eta]$ (dl/g)	TMA (℃)	DSC-Tg (℃)
A-1	エチレン	TCD	0.7	150	132
A-2	エチレン	TCD	0.8	165	148
A-3	エチレン	NB	0.8	127	119
A-4	エチレン	TCD	1.1	60	43

【0228】

有する環状オレフィン系共重合体として、Tg 44℃のエチレン・ノルボルネン・ビニルノルボルネン共重合体(A-7)を用いた以外は実施例1と同様にして、環状オレフィン系共重合体を製造した。重合可能な二重結合を有する環状オレフィン系共重合体のTgが、本発明の範囲からはずれた場合は、生成ポリマーの耐熱性が著しく低下することが明かとなった。

【0225】

【比較例4】エチレン・TCD・ビニルノルボルネン共重合体(A-1)450gと、エチレン・プロピレン・共重合体50gを二軸押出機(プラスチック工学研究所(株)製 BT-30, 1/d=42)によりシリンダー温度270℃で溶融ブレンドし、ペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットを用いて評価した結果を表2に示す。

【0226】単純溶融ブレンドした場合には本発明の共重合体よりも、耐衝撃性が劣る結果となった。

【0227】

【表1】

【表2】

表2. 共重合結果と共重合体の物性(1)

	A成分		エチレン	アロビレン	その他の单量体	水素	窒素	ポリマー 収量 (g/hr)	[A]成分 の割合 (wt%)	[B]成分 のTg (°C)
	種類	供給濃度 (g/g)	供給量 (g/hr)	種類	供給濃度 (g/g)	供給量 (g/hr)	供給量 (g/hr)			
実施例1	A-1	40.0	25.0	25.0	—	—	5.0	145.0	44.1	90.7
実施例2	A-1	40.0	25.0	25.0	—	—	5.0	95.0	52.6	76.0
実施例3	A-4	40.0	25.0	25.0	—	—	5.0	145.0	45.4	88.1
実施例4	A-1	40.0	30.0	30.0	VNB	0.33	2.0	138.0	45.8	87.3
実施例5	A-5	40.0	25.0	25.0	—	—	5.0	145.0	43.9	91.1
実施例6	A-2	40.0	25.0	25.0	—	—	2.0	148.0	45.5	87.9
実施例7	A-1	40.0	25.0	25.0	—	—	5.0	145.0	46.0	87.0
実施例8	A-3	40.0	25.0	25.0	—	—	5.0	145.0	44.0	90.9
比較例1	A-1	20.0	75.0	75.0	—	—	15.0	0	62.3	32.1
比較例2	A-6	40.0	25.0	25.0	—	—	10.0	140.0	48.2	83.0
比較例3	A-7	40.0	25.0	25.0	—	—	5.0	145.0	45.2	88.5
比較例4	A-1	—	—	—	—	—	—	—	90.0	—37

表2. 共重合体の物性(2)

	FM (kg/cm ²)	Izod 23℃, /ヲ有 (kgcm/cm)	TMA (℃)
実施例1	27000	10.8	141
実施例2	15200	67.4	122
実施例3	19900	14.9	88
実施例4	25300	26.6	139
実施例5	28200	9.9	143
実施例6	24300	29.4	107
実施例7	24500	20.5	141
実施例8	28300	9.7	148
比較例1	3900	NB	40
比較例2	21800	19.1	55
比較例3	6700	NB	45
比較例4	26000	5.0	140

フロントページの続き

(72)発明者 高田敏正
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井石油化学工業株式会社内